

**Optische und magnetische Untersuchungen
an organischen Radikationen
zum Nachweis metastabiler Quartettzustände**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.**

**vorgelegt von
Wolfgang Wilker
aus Hamburg**

1978

**Optische und magnetische Untersuchungen
an organischen Radikationen
zum Nachweis metastabiler Quartettzustände**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Wolfgang Wilker
aus Hamburg

1978

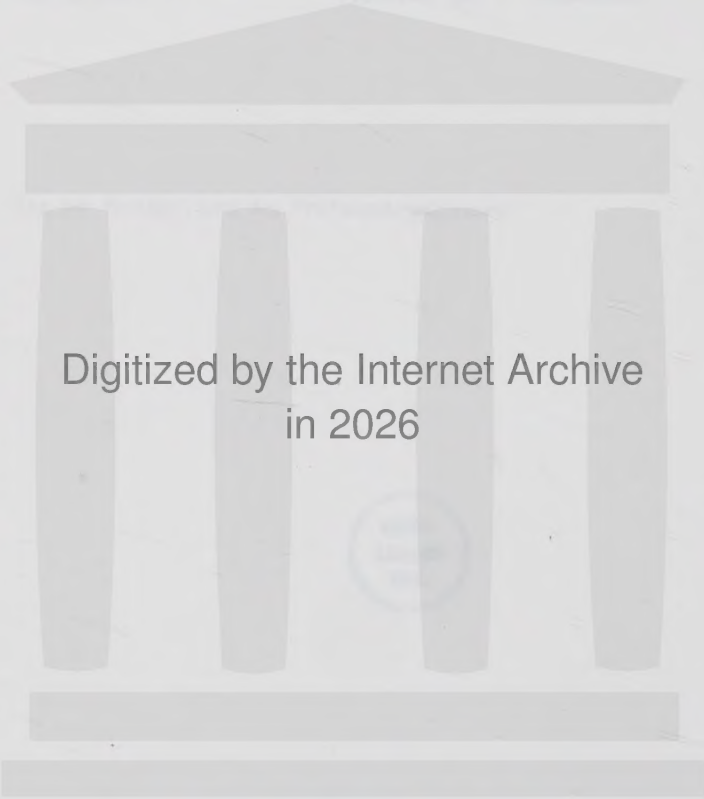
Dekan:	Professor Dr. H. Rimpler
Leiter der Arbeit:	Dozent Dr. G. Kothe
Referent:	Dozent Dr. G. Kothe
Korreferent:	Professor Dr. H. Zimmermann

Tag der Verkündigung des Prüfungsergebnisses:



With a little help of my friends

(The Beatles)



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0011

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Dozent Dr. Gerd Kothe von Februar 1974 bis August 1978 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg durchgeführt.

Herrn Dr. G. Kothe danke ich für das interessante Thema, für hilfreiche Unterstützung und stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Professor Dr. H. Zimmermann danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes.

Herrn Professor Dr. K.H. Hausser und Herrn Professor Dr. H.C. Wolf danke ich dafür, daß sie mir Messungen im Max-Planck-Institut, Abteilung Molekulare Physik in Heidelberg bzw. im Physikalischen Institut der Universität Stuttgart gestatteten. Für tatkräftige Hilfe bei diesen Messungen sei Herrn Dr. D. Schweitzer aus Heidelberg und Herrn Dr. H. Port aus Stuttgart gedankt.

Ferner danke ich Herrn Dr. F. A. Neugebauer, der mir die Messung von Massenspektren am Max-Planck-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg ermöglichte.

Herrn Dr. H. Oehling danke ich für die Überlassung einer Substanzprobe des Monomethinoxonols.

Mein Dank gilt außerdem allen Institutskollegen, die mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben, besonders Herrn T. Bertold für die ausdauernde Hilfe bei präparativen Arbeiten, Herrn Dr. R. Hülshagen für die Ausführung der elektrochemischen Messungen, Herrn

Dr. E. Ohmes für die Überlassung von Rechenprogrammen und Frau

I. Ziegert für Photo- und Zeichenarbeiten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle
Unterstützung dieser Arbeit, dem Rechenzentrum der Universität
Freiburg für die Gewährung von Rechenzeit.

Inhalt

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Theoretische Grundlagen	4
2.1.	Optische Eigenschaften und Multipllett- zuständen	4
2.1.1.	Thermische und optische Besetzung	4
2.1.2.	Jablonski-Diagramme	5
2.1.3.	Die Phosphoreszenz	10
2.2.	Magnetische Eigenschaften von Multipllett- zuständen	11
2.2.1.	Der Spin-Hamiltonoperator	12
2.2.2.	Hochfeld-ESR	14
2.2.3.	Nullfeld-ESR	20
2.2.4.	Die optische Spinpolarisation	23
2.2.5.	Der optische Nachweis der magnetischen Resonanz	24
3.	Untersuchungen am Triphenylen-System	30
3.1.	Einführung	30
3.2.	Der Kohlenwasserstoff	31
3.3.	Das Radikalkation	32
3.3.1.	Versuche zur Darstellung	32
3.3.2.	Die Photoionisation des Triphenylens	33
3.3.2.1.	Der Protonenkomplex	33
3.3.2.2.	Die Photoreaktion	35
3.3.2.3.	Die Identifizierung der Photoprodukte	37
3.3.2.4.	Der Mechanismus der Photoreaktion	39
3.4.	Zusammenfassung der Befunde	43
4.	Untersuchungen am System des trinuklearen Monomethionoxonols	44
4.1.	Einführung	44
4.2.	Das Dikation	45
4.2.1.	Optische Untersuchungen	45
4.2.2.	Magnetische Untersuchungen	48

4.2.3.	Elektrochemische Untersuchungen	50
4.2.4.	Die chemische Reduktion	51
4.3.	Der Dikation-Radikalkation-Komplex	53
4.3.1.	Optische Untersuchungen	53
4.3.2.	ESR-spektroskopische Untersuchungen	54
4.3.2.1.	Die Temperaturabhängigkeit	55
4.3.2.2.	Die Interpretation der Temperaturabhängigkeit	56
4.4.	Das monomere Radikalkation	58
4.5.	Der Radikalkation-Radikalkation-Komplex	60
4.5.1.	Optische Untersuchungen	60
4.5.2.	ESR-spektroskopische Untersuchungen	62
4.5.2.1.	Lösungsspektren	62
4.5.2.2.	Glasspektren	63
4.6.	Das Radikaltrikation	64
4.7.	Zusammenfassung der Befunde	64
5.	Untersuchungen am Decacyclin-System	68
5.1.	Einführung	68
5.2.	Der Kohlenwasserstoff	69
5.2.1.	Reinigung und Perdeuterisierung	69
5.2.2.	Optische Untersuchungen	70
5.2.2.1.	Absorption	70
5.2.2.2.	Fluoreszenz	72
5.2.2.3.	Phosphoreszenz	78
5.2.3.	Magnetische Untersuchungen	82
5.2.3.1.	ESR	82
5.2.3.2.	ODMR	84
5.2.4.	Elektrochemische Untersuchungen	85
5.2.5.	Die chemische Reduktion	87
5.3.	Das Dianion	88
5.4.	Das Radikalanion	89
5.4.1.	Darstellung	89
5.4.2.	Optische Untersuchungen	90
5.4.2.1.	Absorption	90
5.4.2.2.	Emission	92
5.4.2.2.1.	Vorbemerkungen	92

5.4.2.2.2.	Messungen der Emission	93
5.4.3.	Magnetische Untersuchungen	98
5.4.3.1.	ESR	98
5.4.3.2.	ODMR	102
5.5.	Zusammenfassung der Befunde	103
6.	Experimenteller Teil	104
6.1.	Reinigungsprozeduren	104
6.1.1.	Reinigung des Decacyclins	104
6.1.2.	Reinigung der übrigen Substanzen	104
6.1.3.	Reinigung der Lösungsmittel	105
6.1.4.	Reinigung des Schutzgases	105
6.2.	Präparative Methoden	106
6.2.1.	Deuterierung des Decacyclins	106
6.2.2.	Darstellung der Radikationen	107
6.2.2.1.	Reduktive Darstellung	107
6.2.2.2.	Oxidative Darstellung	109
6.3.	Physikalische Messungen	111
6.3.1.	Elektrochemische Messungen	111
6.3.2.	Absorptionsmessungen	111
6.3.3.	Emissionsmessungen	112
6.3.4.	ESR-Messungen	113
6.3.5.	ODMR-Messungen	113
7.	Zusammenfassung	116
8.	Anhang: Die Bestimmung der dynamischen Parameter eines metastabilen Quartettzustandes	118
9.	Literaturverzeichnis	125

1. Einleitung und Problemstellung

Langlebige Lumineszenzen organischer Moleküle werden bereits seit geraumer Zeit untersucht. Jablonski erkannte 1931 /1/, daß es sich dabei um Emissionen metastabiler Zustände handelt. Lewis und Kasha wiesen 1944 nach /2/, daß der für die Phosphoreszenz verantwortliche Zustand der unterste Triplettzustand des Systems ist. Die seitdem an Triplettzuständen durchgeführten Untersuchungen bedienten sich hauptsächlich optischer Methoden. Erst 1958 gelang Hutchison und Mangum der magnetische Nachweis des Triplettzustandes von optisch angeregtem Naphtalin mit Hilfe der Elektronenspinresonanz /3/.

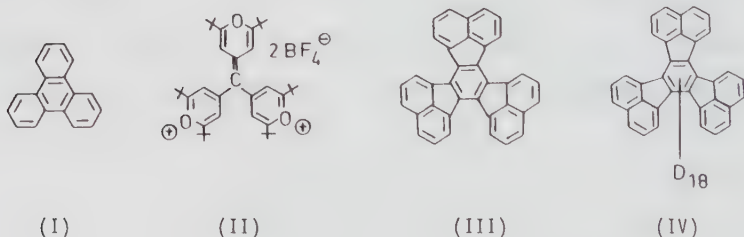
Seitdem haben insbesondere zwei Problemkreise wachsendes Interesse beansprucht: zum einen die Ermittlung der Besetzungs- und Zerfallsmechanismen der Triplettzustände, zum anderen die Aufklärung von photochemischen Prozessen, an denen Triplettzustände beteiligt sind. Hierzu zählen auch wichtige biochemische Reaktionen, wie zum Beispiel die Photosynthese, deren Primärschritt über den Triplettzustand des Chlorophylls verläuft.

Genauere Kenntnisse über Quartettzustände von Radikalen sollten photochemische Prozesse dieser Substanzklasse verständlicher machen. Im Gegensatz zu den Triplettzuständen diamagnetischer Moleküle ist hierüber jedoch nur wenig bekannt, da Radikale normalerweise nicht phosphoreszieren.

Dieses ist verständlich, da nach Hoijsink /4/ und Zahradnik /5/ der unterste Quartettzustand eines Radikals normalerweise oberhalb seines ersten angeregten Dublettzustandes liegt. Diese Tatsache bewirkt eine schnelle strahlungslose Desaktivierung des metastabilen Zustandes. Nur am Kupfer-Porphyrin System gelang daher bisher der magnetische Nachweis eines optisch angeregten Quartettzustandes /6/.

Für Radikale mit bestimmter Symmetrie wird jedoch eine günstigere Lage des Quartettzustandes und damit eine Quartett-Dublett-Phosphoreszenz erwartet /7/. Ihre Beobachtung mittels optischer Spektroskopie gelang Hoijsink /8/ am Decacyclin-Radikalanion.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Nachweis optisch besetzter Quartettzustände von organischen Radikalanionen zu erbringen. Hierfür wurden vier Substanzen ausgewählt, deren D_{3h} -Symmetrie eine günstige Lage des Quartettzustandes erwarten ließ. Es handelt sich dabei um die Radikalanionen des Triphenylens (I), des trinuklearen Monomethinoxonols (II), sowie des Decacyclins (III) und seiner perdeuterierten Form (IV).



Die Ausgangsverbindungen dieser vier Radikationen wurden ebenfalls untersucht. Ihre physikalischen Eigenschaften liefern wertvolle Hinweise über die Elektronenstruktur der Folgeprodukte.

Zur Untersuchung der Systeme bieten sich sowohl optische als auch magnetische Methoden an. Der optische Nachweis des besetzten Quartettzustandes durch seine Phosphoreszenz hat den Vorteil großer Empfindlichkeit. Er ist jedoch nur bedingt eindeutig. Daher wurde außerdem noch die Elektronenspinresonanz (ESR) als Nachweismethode eingesetzt. Ihre geringe Empfindlichkeit bei kurzlebigen metastabilen Zuständen läßt sich umgehen, wenn man die magnetische Resonanz optisch detektiert. Dieses Verfahren (ODMR) wurde ebenfalls verwendet.

2. Theoretische Grundlagen

Die metastabilen Zustände der hier untersuchten organischen Moleküle besitzen zwei bzw. drei ungepaarte Elektronen. Diese können miteinander in Wechselwirkung treten. Dabei unterscheidet man einen isotropen und anisotropen Anteil /9/.

Der anisotrope Anteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung bestimmt in den untersuchten Systemen die magnetischen Eigenschaften und wird als Dipolkopplung bezeichnet. Sie wird in Kapitel 2.2. diskutiert.

Der isotrope Anteil ist die Austauschwechselwirkung. Sie bestimmt die Triplett-Singulett- bzw. die Quartett-Dublettseparation eines Mehrelektronensystems und wird durch den Parameter J charakterisiert. Wir sprechen von Multipllettzuständen, wenn $|J|$ größer als alle anderen magnetischen Wechselwirkungen ist. Dies trifft bei den untersuchten Systemen ausnahmslos zu.

2.1. Optische Eigenschaften von Multipllettzuständen

2.1.1. Thermische und optische Besetzung

Multipllettzustände bilden nur selten den Grundzustand eines Mehrelektronensystems. In diesem Falle gilt $J < 0$. In den meisten Fällen müssen sie durch optische oder thermische Anregung besetzt werden. Systeme mit thermisch besetzten Triplett- oder Quartettzuständen wurden verschiedentlich in der Literatur beschrieben /10,11/.

Für den Austauschparameter gilt hier $J \approx kT$, wobei k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur ist.

In den eingangs vorgestellten Systemen läßt sich eine Besetzung der Multipllettzustände auf thermischem Wege jedoch nicht erreichen. Die angeregten Zustände liegen hier mehr als 10000 cm^{-1} oberhalb der Grundzustände. Ihre Besetzung kann daher nur auf optischem Wege mit Hilfe einer starken Lichtquelle erfolgen. Die während dieses Vorgangs auftretenden Elementarprozesse wurden erstmals von Jablonski [1] beschrieben.

2.1.2. Jablonski- Diagramme

Abb. 1 zeigt das Termschema eines Systems mit Singulett-Grundzustand, das sogenannte Jablonski-Diagramm. Es verdeutlicht die Lage der unteren Singulett- und Tripletzustände sowie einiger (dünn gezeichneter) vibronischer Niveaus. Außerdem sind die wichtigsten Übergänge zwischen den Niveaus eingezeichnet.

Bei Bestrahlung mit Licht geeigneter Frequenz absorbiert (A) ein Molekül Strahlung und besetzt angeregte Singulettzustände S_1 . Dabei kann es sich sowohl um reine Elektronenzustände als auch um zugehörige Schwingungszustände handeln. Durch innere Umkehr (IC) und durch vibronische Relaxation (VR) wird das System in weniger als 10^{-10} s in den untersten Elektronenzustand S_1 desaktiviert. Von hier aus kann es durch

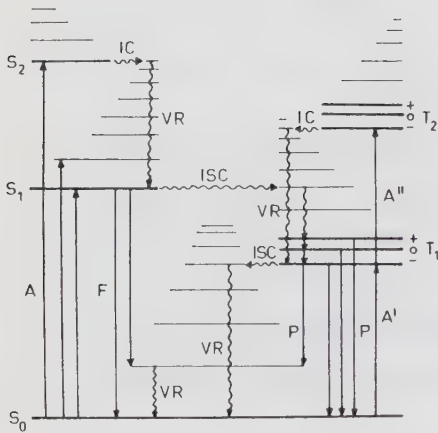


Abb. 1

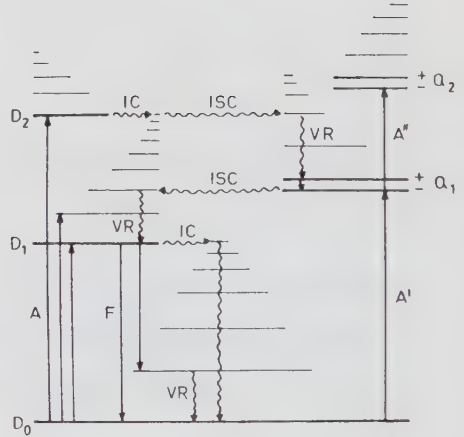


Abb. 2

Abb. 1 Jablonski-Termschema für ein System mit Singulett-Grundzustand

S_i : Singulettzustände, T_i : Triplettzustände mit den Nullfeldniveaus $+$, 0 , $-$, A: Absorption, A' : spinverbotene Singulett-Triplett-Absorption, A'' : Triplet-Triplett-Absorption, IC: innere Umkehr, VR: vibronische Relaxation, ISC: Intersystem-Crossing, F: Fluoreszenz, P: Phosphoreszenz, Elektronenzustände sind dick, Schwingungszustände dünn gezeichnet.

Abb. 2: Jablonski-Termschema für ein System mit Dublett-Grundzustand

D_i : Dublettzustände, Q_i : Quartettzustände mit den Nullfeldniveaus $+$ und $-$, A' : spinverbotene Dublett-Quartettabsorption, A'' : Quartett-Quartett-Absorption; die übrigen Symbole haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 1.

Fluoreszenz (F) oder auch strahlungslos in den Grundzustand übergehen. Als Konkurrenzprozeß tritt der spinverbotene Übergang (ISC) in ein Triplettniveau T_1 auf. Dieser Zustand kann wiederum strahlend durch Phosphoreszenz (P) oder aber strahlungslos desaktiviert werden (ISC + VR).

In Abb. 2 ist das entsprechende Jablonski-Diagramm für ein System mit Dublett-Grundzustand wiedergegeben. Die Elementarprozesse bei der Bestrahlung eines Radikals entsprechen weitgehend denjenigen eines Systems mit Singulettgrundzustand. Normalerweise liegt jedoch der erste angeregte Quartettzustand Q_1 oberhalb des untersten angeregten Dublettzustandes D_1 . Diese Tatsache erklärt, weshalb Radikale nicht phosphoreszieren sondern strahlungslos in angeregte Dublettzustände desaktiviert werden (ISC).

Die energetisch ungünstige Lage des Quartettniveaus wird verständlich, wenn wir uns die Anregungsmöglichkeiten innerhalb eines Dublettsystems verdeutlichen. Abb. 3 zeigt die Elektronenkonfigurationen des Grundzustandes (G) und einiger angeregter Zustände A, B, C eines "gewöhnlichen" Monoradikals. Bei den Konfigurationen A und B handelt es sich um Dublettzustände. Erst die Konfiguration C stellt bei Spinumkehr einen Quartettzustand dar. Seine Anregungsenergie ist gleich der Summe der Anregungsenergien der Konfigurationen B und C. Im Rahmen der Einelektronennäherung liegt damit der erste angeregte Quartettzustand weit über dem ersten Dublettzustand. Daran sollte auch die Konfigurationswechselwirkung nichts mehr ändern. SCF-CI-Rechnungen bestätigen diese Voraussage /12/.

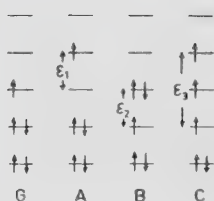


Abb. 3

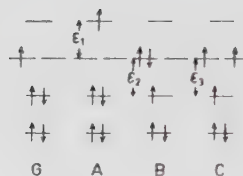


Abb. 4

Abb. 3 Elektronenkonfigurationen für ein Radikal mit nicht entartetem Dublettgrundzustand. G repräsentiert die energetisch niedrigste Konfiguration. ϵ_1 bis ϵ_3 sind die Anregungsenergien für die Konfigurationen A, B und C.

Abb. 4 Elektronenkonfigurationen für ein Radikal mit orbitalentartetem Grundzustand.

Besitzen die untersuchten Systeme jedoch eine drei- oder höherzählige Symmetrieachse, so sind im Rahmen der Eielektronennäherung einige Elektronenortsfunktionen entartet. Dies ergibt sich sowohl aus MO-Rechnungen /13/ als auch aus gruppentheoretischen Überlegungen /14/. Abb. 4 zeigt Konfigurationen eines Radikals, dessen oberstes Orbital entartet ist. Man erkennt, daß in diesem Fall die Anregungsenergien ϵ_1 , ϵ_2 und ϵ_3 für die niedrigste Dublett- und Quartettzustände nahezu gleich sind. Bei Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung sollte sich deshalb ein Quartettzustand ergeben, der unter dem ersten Dublettzustand liegt.

SCF-CI-Berechnungen an Radikalen mit entartetem Dublettgrundzustand wurden erstmals von Zahradnik et al. durchgeführt /7, 15/. Sie sagen für diese Verbindungsklasse tatsächlich einen tiefliegenden Quartettzustand voraus. Abb. 5 zeigt das entsprechende Jablonski-Termschema.

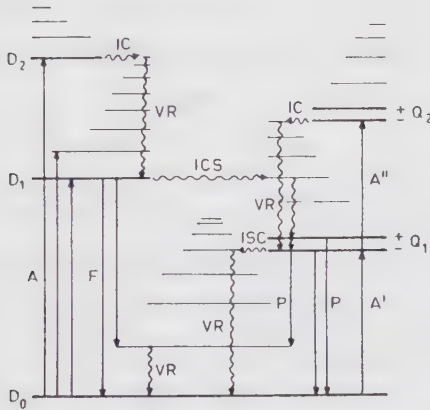


Abb. 5

Jablonski-Termschema für ein System mit orbitalentartetem Dublett-Grundzustand. Die Symbole haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 1 und 2.

Die Wahrscheinlichkeit des Intersystem Crossing in das Quartett-Termsystem sollte dabei größer und die der strahlungslosen Desaktivierung über Schwingungsterme des Dublett-systems gegenüber "normalen" Radikalen

vermindert sein. Damit besteht die Möglichkeit, daß Radikale mit orbitalentartetem Grundzustand phosphoreszieren.

2.1.3. Phosphoreszenz

Strahlende Übergänge zwischen Zuständen mit unterschiedlicher Multiplizität werden allgemein als Phosphoreszenz bezeichnet. Sie weist einige charakteristische Eigenschaften auf, die ihren Nachweis auch in Systemen ermöglichen, die zusätzlich fluoreszieren.

Die Änderung der Multiplizität eines Systems während eines Elektronenüberganges wird durch das "Umklappen" des Elektronenspins bewirkt.

Dieser Vorgang ist bei "reinen" Spinzuständen verboten. Die Spin-Bahn-Kopplung bewirkt jedoch eine Lockerung dieses Übergangsverbotes. Sie hängt von der Ordnungszahl der betreffenden Atome ab und mischt für hohe Ordnungszahlen die Zustände verschiedener Multiplizitäten. Für leichte Atome hingegen gilt das Übergangsverbot noch so streng, daß relativ lange Lebensdauern für die Multipllettzustände resultieren.

Sie liegen für Tripletzustände organischer Moleküle im Bereich von 10^{-3} bis 10^2 s. Die Fluoreszenz dagegen hat eine durchschnittliche Lebensdauer von 10^{-6} bis 10^{-10} s /16/.

Weiterhin ist die Phosphoreszenz gegenüber der Fluoreszenz in den längerwelligen Teil des Spektrums verschoben, da ein phosphoreszenzfähiger Multipllettzustand immer energetisch niedriger als der zugehörige erste angeregte Dublett- bzw. Singulettzustand liegt.

2.2. Magnetische Eigenschaften von Multipllettzuständen

In Multipllettzuständen von Systemen mit ungepaarten Elektronen treten verschiedene magnetische Wechselwirkungen auf [17]:

1. Magnetische Dipolwechselwirkung der Elektronen
2. Hyperfeinwechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspin
3. Kernquadrupolwechselwirkung

In einem äußeren Magnetfeld kommen noch zwei weitere Wechselwirkungen hinzu:

4. Zeemanwechselwirkung der Elektronen
5. Zeemanwechselwirkung der Kerne

Bei den in dieser Arbeit diskutierten Multipllettzuständen können jedoch einige der beschriebenen Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Dies gilt insbesondere für die Hyperfeinwechselwirkung, da sie sehr viel kleiner als alle anderen Wechselwirkungen ist. Sie läßt sich tatsächlich in keinem der untersuchten Systeme beobachten. Da Kerne mit einem Kernspin $I > 1/2$ nicht auftreten, wird auch keine Kernquadrupolwechselwirkung erwartet. Die Zeemanwechselwirkung der Kerne bewirkt eine Verschiebung aller Energieniveaus, ohne die ESR-Übergänge zu verändern. Sie wird daher ebenfalls nicht weiter berücksichtigt.

Damit bleiben nur noch die Dipol- und Zeemanwechselwirkung der Elektronen übrig. Sie werden jeweils durch die Spinhamiltonoperatoren $\mathcal{H}_{\text{dip}}$ und $\mathcal{H}_{\text{Zeem}}$ beschrieben.

2.2.1. Der Spinhamiltonoperator

Der Operator für die magnetische Dipolkopplung hat die Form

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} \quad (1)$$

wobei $\vec{D}$ der magnetische Dipolkopplungstensor und $\vec{S}$ der Gesamtspinoperator ist [17].

$\vec{D}$ ist ein reeller symmetrischer Tensor, der sich durch eine geeignete Koordinatentransformation diagonalisieren läßt. Da die Spur des Tensors gleich Null ist, genügen zwei Parameter zur Beschreibung der Dipolkopplung:

$$\begin{aligned} D &= (3/2) D_{ZZ} \\ E &= (1/2) (D_{XX} - D_{YY}) \end{aligned} \quad (2)$$

D_{ii} ($i = X, Y, Z$) sind die Diagonalelemente des diagonalisierten Tensors in einem molekülfesten Koordinatensystem mit den Achsen $\vec{X}$, $\vec{Y}$ und $\vec{Z}$. D und E werden als Nullfeldparameter bezeichnet.

Mit diesen Parametern läßt sich der Operator wie folgt darstellen:

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = D (S_Z^2 - (1/3) S^2) + E (S_X^2 - S_Y^2) \quad (3)$$

S_i ($i = X, Y, Z$) sind die Komponenten von $\vec{S}$ im molekülfesten Koordinatensystem.

Für Moleküle mit dreizähliger Hauptsymmetrieachse ist $E = 0$. Dann vereinfacht sich der Dipolkopplungsoperator zu:

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = D (S_Z^2 - (1/3) \vec{S}^2) \quad (4)$$

Der Operator der Zeemanwechselwirkung lautet:

$$\mathcal{H}_{\text{Zeem}} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (5)$$

Es bedeuten β das Bohrsche Magneton, $\vec{H}$ das äußere Magnetfeld und $\vec{g}$ den anisotropen g-Tensor.

Die Anisotropie des g-Tensors wächst mit der Spin-Bahn-Kopplung. Da diese Wechselwirkung für leichte Atome vernachlässigbar ist, läßt sich der g-Tensor durch seinen isotropen Mittelwert ersetzen:

$$g = (1/3) (g_{XX} + g_{YY} + g_{ZZ}) \quad (6)$$

g : isotroper g-Faktor, g_{ii} ($i = X, Y, Z$): Diagonalelemente des diagonalisierten g-Tensors.

Wählt man außerdem $\vec{H}$ parallel zur z-Achse eines raumfesten Koordinatensystems mit den Achsen $\vec{x}$, $\vec{y}$ und $\vec{z}$, so gilt:

$$\mathcal{H}_{\text{Zeem}} = g \beta H_z S_z \quad (7)$$

Als Gesamtoperator erhalten wir somit:

$$\mathcal{H} = g \beta H_z S_z + D (S_Z^2 - (1/3) \vec{S}^2) \quad (8)$$

Mit Hilfe dieses Spinhamiltonoperators lassen sich bei Wahl geeigneter Spinbasisfunktionen Energieeigenwerte und Eigenfunktionen von Multiplett-zuständen berechnen. Aus den Differenzen der Eigenwerte ergeben sich dann die Übergänge des ESR-Experiments.

2.2.2. Hochfeld-ESR

Als Spinbasisfunktionen für den Operator (8) eignen sich die Zeemanfunktionen $|S, M_S\rangle$ der Triplett- bzw. Quartettzustände. Sie sind Eigenfunktionen zu den Operatoren S^2 und S_Z und werden nach Dirac durch die zugehörigen Quantenzahlen S und M_S charakterisiert. Diese Funktionen lauten für den Triplettzustand:

$$\begin{aligned} |1, 1\rangle &= |\alpha_1 \alpha_2\rangle \\ |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2\rangle \\ |1, -1\rangle &= |\beta_1 \beta_2\rangle \end{aligned} \quad (9)$$

und für den Quartettzustand:

$$\begin{aligned} |3/2, 3/2\rangle &= |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3\rangle \\ |3/2, 1/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} |\alpha_1 \alpha_2 \beta_3 + \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 + \beta_1 \alpha_2 \alpha_3\rangle \\ |3/2, -1/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} |\alpha_1 \beta_2 \beta_3 + \beta_1 \alpha_2 \beta_3 + \beta_1 \beta_2 \alpha_3\rangle \\ |3/2, -3/2\rangle &= |\beta_1 \beta_2 \beta_3\rangle \end{aligned} \quad (10)$$

In Bezug auf die jeweilige Basis läßt sich der Operator (8) als Matrix darstellen. Aus den Lösungen des zugehörigen Säkulargleichungssystems ergeben sich die Energieeigenwerte. Prinzipiell lassen sich die Lösungen sogar in geschlossener Form ermitteln. Wegen des großen formalen Aufwandes werden jedoch meist nur störungstheoretische Näherungen verwendet. Sie führen zu folgenden Energieeigenwerten:

Tripletzustände /18/:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= g \beta H_z + (1/2) D (n^2 - 1/3) \\ \epsilon_0 &= D (1/3 - n^2) \\ \epsilon_{-1} &= -g \beta H_z + (1/2) D (n^2 - 1/3) \end{aligned} \quad (11)$$

Quartettzustände /19/:

$$\begin{aligned} \epsilon_{3/2} &= (3/2) g \beta H_z + (1/2) D (3n^2 - 1) \\ \epsilon_{1/2} &= (1/2) g \beta H_z - (1/2) D (3n^2 - 1) \\ \epsilon_{-1/2} &= -(1/2) g \beta H_z - (1/2) D (3n^2 - 1) \\ \epsilon_{-3/2} &= -(3/2) g \beta H_z + (1/2) D (3n^2 - 1) \end{aligned} \quad (12)$$

n ist der Cosinus des Winkels zwischen Magnetfeld und der Symmetrieachse des Moleküls, nach unserer Definition also zwischen $\vec{Z}$ und $\vec{Z}'$. Die Indizes von ϵ geben die zum entsprechenden Eigenwert gehörige magnetische Quantenzahl M_S an.

Unter Einwirkung eines magnetischen Wechselfeldes $\vec{H}_1$ senkrecht zu H_z können Übergänge zwischen den in (11) bzw. (12) genannten Zuständen induziert werden. Da ESR-Spektrometer normalerweise bei konstanter Frequenz ν des H_1 -Feldes arbeiten, ergeben sich Übergänge bei folgenden Feldstärken:

Tripletzustände:

$$\begin{aligned} H_{1 \rightarrow 0} &= H_0 - (1/2) D' (3n^2 - 1) \\ H_{0 \rightarrow -1} &= H_0 + (1/2) D' (3n^2 - 1) \end{aligned} \quad (13)$$

Quartettzustände:

$$H_{3/2} \rightarrow 1/2 = H_0 - D' (3n^2 - 1)$$

$$H_{1/2} \rightarrow -1/2 = H_0 \quad (14)$$

$$H_{-1/2} \rightarrow -3/2 = H_0 + D' (3n^2 - 1)$$

$$H_0 = h \nu / g\beta \text{ und } D' = D / g\beta$$

Nur bei Einkristallen lassen sich definierte Winkel zwischen Magnetfeld und magnetischer Hauptachse des untersuchten Systems und somit definierte Werte für n einstellen. Bei statistischer Gleichverteilung der Moleküle in bezug auf das anliegende Magnetfeld, wie sie in festen Lösungen oder polykristallinen Proben vorliegt, ergibt sich das ESR-Spektrum als Summe der Absorptionen verschieden orientierter Moleküle. Diese Summation führt zu strukturierten Absorptionssignalen /18,19/.

Daher zeigen Triplettzustände bei den folgenden sogenannten axialen Resonanzfeldstärken markante Intensitätssprünge im ESR-Spektrum:

$$\begin{aligned} H_{XY1} &= H_0 - (1/2) D' & \text{für } \vec{H} \perp \vec{Z} \\ H_{XY2} &= H_0 + (1/2) D' & \\ H_{Z1} &= H_0 - D' & \text{für } \vec{H} \parallel \vec{Z} \\ H_{Z2} &= H_0 + D' & \end{aligned} \quad (15)$$

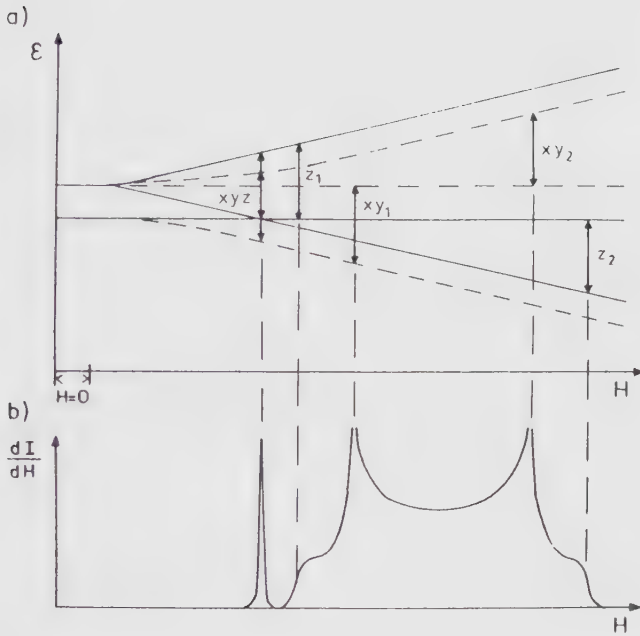


Abb. 6

- a) Termschema des Triplettzustandes eines Systems mit dreizähliger Hauptsymmetrieachse in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke H . Ausgezogene Linien für $\vec{H} \parallel \vec{Z}$, gestrichelte für $\vec{H} \perp \vec{Z}$. Skizziert sind die axialen Resonanzfeldstärken aller möglichen Übergänge.
- b) ESR-Absorption für das System in isotroper fester Matrix.

Weitere Übergänge sind in erster störungstheoretischer Näherung verboten. Eine exakte Berechnung ergibt jedoch einen weiteren Übergang bei folgender Feldstärke /20/:

$$H_{XYZ} = \sqrt{(1/4) H_0^2 - (1/3) D'^2} \quad (16)$$

Dieser $\Delta M_S = 2$ Übergang ist um den Faktor $(D'/H_0)^2$ intensitätsschwächer als die $\Delta M_S = 1$ Übergänge. Abb. 6 zeigt das Termschema für ein System im Triplettzustand sowie die resultierende ESR-Absorption. Für Quartettzustände ergeben sich in polykristallinen Proben Übergänge bei folgenden axialen Resonanzfeldstärken:

$\Delta M_S = 1$ Übergänge:

$$\begin{aligned} H_{XY1} &= H_0 - D' && \text{für } \vec{H} \perp \vec{Z} \\ H_{XY2} &= H_0 + D' && \\ H_{Z1} &= H_0 - 2 D' && \text{für } \vec{H} \parallel \vec{Z} \\ H_{Z2} &= H_0 + 2 D' && \\ H_{XYZ1} &= H_0 && \text{für beliebiges } \vec{H} \end{aligned} \quad (17)$$

$\Delta M_S = 2$ Übergänge:

$$\begin{aligned} H_{XY3} &= (1/2) (H_0 - D') && \text{für } \vec{H} \perp \vec{Z} \\ H_{XY4} &= (1/2) (H_0 + D') && \\ H_{Z3} &= H_0/2 - D' && \text{für } \vec{H} \parallel \vec{Z} \\ H_{Z4} &= H_0/2 + D' && \end{aligned} \quad (18)$$

$\Delta M_S = 3$ Übergang:

$$H_{XYZ2} = H_0/3 \quad \text{für beliebiges } \vec{H} \quad (19)$$

Normiert man die relative Intensität der $\Delta M_S = 1$ Übergänge auf eins, so ist die Intensität der $\Delta M_S = 2$ Übergänge von der Größenordnung $(D'/H_0)^2$, die des $\Delta M_S = 3$ Überganges ungefähr gleich $(D'/H_0)^3$. Abb. 7 zeigt das Quartett-Termschema sowie die resultierende ESR-Absorption.

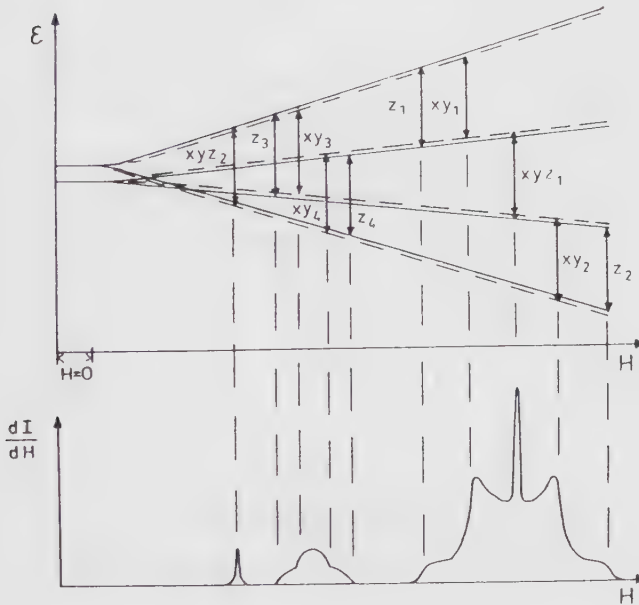


Abb. 7

- a) Termschema des Quartettzustandes eines Systems mit dreizähliger Hauptsymmetrieachse in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke H . Ausgezogene Linien für $\vec{H} \parallel \vec{Z}$, gestrichelte für $\vec{H} \perp \vec{Z}$. Skizziert sind die axialen Resonanzfeldstärken aller möglichen Übergänge.
- b) ESR-Absorption für das System in isotroper fester Matrix.

2.2.3. Nullfeld-ESR

Wird das ESR-Experiment ohne äußeres Magnetfeld durchgeführt, so bestimmt allein der Dipolkopplungsoperator (3) die Energie der Multi-plettzustände.

Für Tripletzustände werden folgende Spinbasisfunktionen gewählt:

$$\begin{aligned}
 | + > &= \frac{1}{\sqrt{2}} | 1, -1 > - | 1, 1 > \\
 | 0 > &= | 1, 0 > \\
 | - > &= \frac{i}{\sqrt{2}} | 1, -1 > + | 1, 1 >
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

Diese Funktionen sind exakte Eigenfunktionen zum Operator (3), da die Matrix von (3) in Bezug auf die Funktionen (20) diagonal ist. Die zugehörigen Eigenwerte lauten:

$$\begin{aligned}
 E_+ &= (1/3) D - E \\
 E_0 &= -(2/3) D \\
 E_- &= (1/3) D + E
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

Für Quartettzustände werden weiterhin die Spinbasisfunktionen (10) zur Bestimmung der Energieeigenwerte verwendet. Sie ergeben sich für den Operator (3) zu:

$$\begin{aligned}
 E_+ &= + \sqrt{D^2 + 3E^2} \\
 E_- &= - \sqrt{D^2 + 3E^2}
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

Während für Triplettzustände im Nullfeld alle Energieniveaus energetisch verschieden sind, bleibt im Falle von Quartettzuständen trotz der Dipol-Wechselwirkung eine zweifache Entartung der Nullfeldzustände erhalten. Sie wird erst durch ein äußeres Magnetfeld aufgehoben.

Diese Tatsache wird auch durch das Kramersche Theorem beschrieben /21/. Es besagt, daß bei Abwesenheit eines externen Magnetfeldes die Elektronenzustände eines Multiplettsystems mit ungerader Elektronenzahl mindestens zweifach entartet sind.

ESR-spektroskopische Untersuchungen an Multiplettsystemen werden normalerweise im Magnetfeld durchgeführt. Mit Hilfe empfindlicher Mikrowellenempfänger und Sender lassen sich jedoch auch Übergänge im Nullfeld nachweisen /22/. Ihre Energien ergeben sich aus (21) und (22) zu:

Triplettzustände:

$$\Delta E_1 = |D| + |E|$$

$$\Delta E_2 = |D| - |E| \quad (23)$$

$$\Delta E_3 = 2 |E|$$

Quartettzustände:

$$\Delta E = 2 \sqrt{D^2 + 3 E^2} \quad (24)$$

Abb. 8 und 9 zeigen die Termschemata von Multiplettsystemen im Nullfeld und die möglichen ESR-Übergänge.

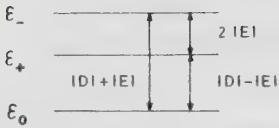


Abb. 8



Abb. 9

Die Termschemata von Triplet- (Abb. 8) und Quartettzuständen (Abb. 9) im Nullfeld mit den möglichen Übergängen.

Für Systeme im Tripletzustand hat die Nullfeld-ESR den Vorteil, auch sehr kleine Beträge von E am Übergang ΔE_3 messen zu können. Dies ist im Hochfeld-ESR-Experiment nicht möglich.

Im allgemeinen ist die Methode der ESR-Messung im Nullfeld jedoch gegenüber der "klassischen" ESR sehr viel weniger empfindlich. Zum einen ist die Technik von Mikrowellenapparaturen mit variabler Frequenz noch nicht genügend weit fortgeschritten, zum anderen ist die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den untersuchten Niveaus sehr viel geringer als im Hochfeld-ESR-Experiment, da die Boltzmannverteilung ungünstiger ist.

Nur in Verbindung mit optischen Messungen bietet die Nullfeld-ESR zusätzliche Vorteile, die die beschriebenen Nachteile weit überwiegen. Man nutzt dabei den Effekt der optischen Elektronenspinpolarisation aus, der im folgenden kurz beschrieben werden soll.

2.2.4. Die optische Spinpolarisation

Bei der Diskussion der Jablonski-Termschemata (Abb. 1 und 2) wurde bereits festgestellt, daß Multipllettzustände im allgemeinen nur durch optische Anregung besetzt werden können. Der spinverbotene Übergang aus einem angeregten Singulett- oder Dublettzustand wird durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung ermöglicht. Sie bewirkt nicht nur die Änderung der Multiplizität des Systems, sondern führt auch zur bevorzugten Besetzung bestimmter Nullfeldzustände. Gruppentheoretische Überlegungen gestatten Aussagen darüber, welche Niveaus durch das Intersystem Crossing (ISC) bevorzugt bevölkert werden.

Die Desaktivierung erfolgt durch Phosphoreszenz oder strahlungslos, wiederum unter Einhaltung bestimmter Auswahlregeln. Bei kontinuierlicher optischer Anregung gilt näherungsweise das Stationaritätsprinzip, und man erhält folgende relative Besetzungszahlen für die Nullfeldzustände:

$$N_i/N_j = s_i k_j / s_j k_i \quad (25)$$

Es bedeuten: N_i : stationäre Besetzungszahlen, s_i : Bevölkerungskonstanten, k_i : Entvölkerungskonstanten. Der Index i kennzeichnet den Nullfeldzustand $|i\rangle$, mit $i+j = +, 0, -$ für Triplett- und $i+j = +, -$ für Quartettzustände.

Für $s_i k_j \neq s_j k_i$ wird $N_i \neq N_j$. Wegen der geltenden Auswahlregeln für Be- und Entvölkerung ist diese Bedingung im allgemeinen erfüllt. Daraus folgt, daß die stationäre Besetzung der Nullfeldzustände unterschiedlich ist: Dieser Effekt wird als Spinpolarisation bezeichnet /23/.

Bei hohen Temperaturen werden diese Besetzungsdifferenzen durch die Spin-Gitter-Relaxation (SLR) sehr schnell wieder ausgeglichen, bis die Besetzungszahlen der Boltzmannverteilung entsprechen. Erst bei Temperaturen unterhalb von ca 4 K ist die Geschwindigkeit der SLR kleiner als die von ISC und Phosphoreszenz. Unter diesen Bedingungen läßt sich die optische Spinpolarisation experimentell nachweisen. Sie ist die wichtigste Voraussetzung für den optischen Nachweis der magnetischen Resonanz (ODMR).

2.2.5. Der optische Nachweis der magnetischen Resonanz

Anhand eines einfachen Beispiels soll das Prinzip der ODMR verdeutlicht werden. Wir nehmen ein System an, dessen Quartettzustand spinpolarisiert ist. Im stationären Fall soll gelten: $N_+/N_- = 3$. Außerdem soll die Phosphoreszenz nur aus dem Niveau $1 \rightarrow$ erfolgen und die Spin-Gitter-Relaxation vernachlässigbar klein sein. In Abb. 10a ist dieses System schematisch wiedergegeben. Stört man die optische Spinpolarisation durch Einstrahlen eines starken Mikrowellenfeldes der Resonanzfrequenz ν , so werden die Besetzungszahlen der gekoppelten Zustände gleich. Aus Abb. 10b ist anschaulich ersichtlich, daß sich dann die Phosphoreszenzintensität verdoppelt, da sie proportional zur Besetzungszahl des Zustandes

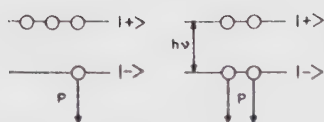


Abb. 10

(a)

(b)

Besetzungszahlen eines Zweiniveausystems mit Spinpolarisation (a) und nach Einstrahlen von Mikrowellen der Frequenz ν (b). P bedeutet die Phosphoreszenz.

$|-\rightarrow$ ist. Das macht eine optische Detektion der magnetischen Resonanz möglich.

Der experimentelle Nachweis dieses Effektes gelang 1967 Sharnoff /24/, Kwiram /25/ und Schmidt et al. /26/ an aromatischen Heterocyklen bei ca. 1.5 K. Sie führten ihre Versuche im Magnetfeld durch. 1968 beobachteten van der Waals et al. den gleichen Effekt im Nullfeld /27/.

Die Spinpolarisation und ihre Änderung durch Mikrowellenbestrahlung in phosphoreszierenden Systemen läßt sich mit Hilfe dynamischer Parameter beschreiben. Sie sind in Abb. 11 und 12 für Triplett- und Quartettzustände definiert und führen zu den gekoppelten Differentialgleichungen (26). Ihre Lösung, die nur für Quartettssysteme exakt möglich ist, beschreibt die Kinetik der Be- und Entvölkerung der verschiedenen Spinzustände /28/.

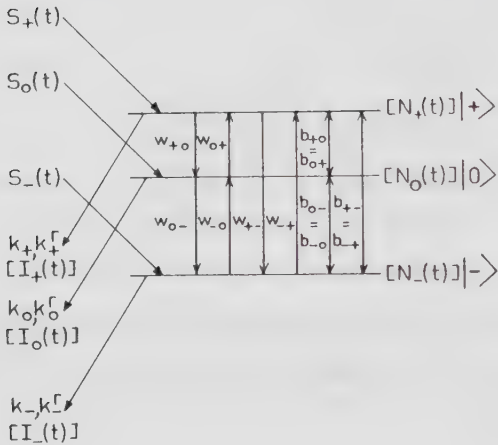


Abb. 11

Die dynamischen Parameter eines Triplettzustandes. Es bedeuten:

$s_i(t)$: Bevölkerungsrate des Zustandes $|i\rangle$, der die Besetzungszahl $N_i(t)$ hat. s_i ist keine Konstante, da ihre Größe von der Besetzungszahl des Singulettzustandes abhängt.

k_i : Entvölkerungskonstante von $|i\rangle$.

k_i^r : strahlender Anteil von k_i mit der Phosphoreszenzintensität $I_i(t)$

w_{ij} : Spin-Gitter-Relaxationskonstante zwischen $|i\rangle$ und $|j\rangle$. Dabei wird näherungsweise $w_{ij} = w_{ji} \exp(\Delta E/kT)$ gesetzt, wobei ΔE der Termabstand zwischen $|i\rangle$ und $|j\rangle$ ist.

b_{ij} : Mikrowellenübergangsrate zwischen $|i\rangle$ und $|j\rangle$. Ohne Mikrowelleneinstrahlung gilt $b_{ij} = b_{ji} = 0$. Mit Mikrowelleneinstrahlung gilt $b_{ij} = b_{ji} \gg k_i, s_i, w_{ij}, w_{ji}$.

mit $i \neq j = +, 0, -$

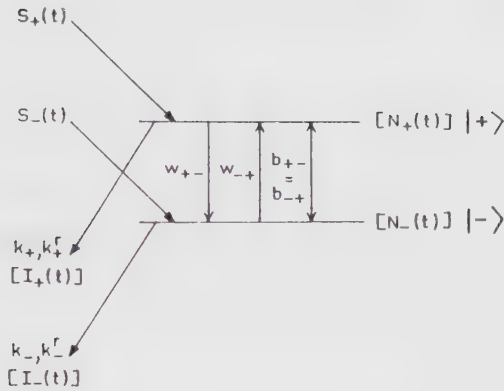


Abb. 12

Die dynamischen Parameter eines Quartettzustandes. Die Symbole haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 11

$$\begin{aligned} \frac{d N_i(t)}{dt} = & -(k_i + w_{ij} + w_{ik} + b_{ij} + b_{ik}) N_i(t) \\ & + (w_{ji} + b_{ji}) N_j(t) \\ & + (w_{ki} + b_{ki}) N_k(t) \\ & + S_i(t) \end{aligned} \quad (26)$$

Für die Indizes gilt folgende Konvention: Für Tripletzustände ist $i \neq j \neq k = +, 0, -$; für Quartettzustände ist $i \neq j = +, -$.

Ein Rechenprogramm, das die Besetzungszahlen $N_i(t)$ für beliebige kinetische Parameter im Falle von Quartettzuständen berechnet, ist im Anhang beschrieben. Hier sollen nur einige einfache Sonderfälle diskutiert werden.

Die magnetische Resonanz läßt sich optisch nur dann nachweisen, wenn die Geschwindigkeit der Spin-Gitterrelaxation kleiner als alle anderen Geschwindigkeiten ist. Sie wird daher näherungsweise gleich Null gesetzt. Im nicht durch Mikrowellen gestörten System liegen dann isolierte Nullfeldzustände vor. Für sie gelten die Ratengleichungen

$$\frac{d N_i(t)}{dt} = s_i(t) - k_i N_i(t) \quad (27)$$

Im stationären Zustand bei optischem Pumpen ergeben sich daraus die Besetzungszahlen

$$N_i = s_i/k_i \quad (28)$$

Die Phosphoreszenzintensität des Zustandes $|i\rangle$ ist

$$I_i = S k_i^r N_i \quad (29)$$

wobei S eine Apparatekonstante ist. Die Gesamtphosphoreszenzintensität I ergibt sich dann im vereinfachten Falle zweier strahlender Nullfeldzustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$ zu

$$I = S (k_+^r N_+ + k_-^r N_-). \quad (30)$$

Wird nun der Übergang $|+\rangle \leftrightarrow |-\rangle$ mit Mikrowellen gesättigt, so ändern sich die Besetzungszahlen N_+ und N_- um gleiche Beträge ΔN_+ und ΔN_- , wobei

$$\Delta N_+ = - \Delta N_- = (N_+ - N_-)/2 \quad (31)$$

ist.

Die Phosphoreszenzänderung ergibt sich damit zu

$$\Delta I = (S/2) (k_+^r \Delta N_+ + k_-^r \Delta N_-) \quad (32)$$

$$\Delta I = (S/2) (N_+ - N_-) (k_-^r - k_+^r)$$

Folglich sollte man bei Mikrowelleneinstrahlung eine Änderung der Gesamtphosphoreszenz dann erwarten, wenn die strahlenden Entvölkerungskonstanten k_i^r und Besetzungszahlen N_i der betreffenden Zustände unterschiedlich sind.

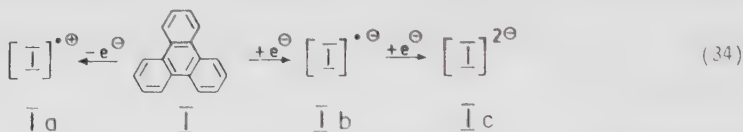
Beim ODMR-Experiment werden die Moleküle optisch angeregt und ihre Phosphoreszenzintensität als Funktion der Mikrowellenfrequenz registriert. Im Resonanzfall beobachtet man eine Phosphoreszenzänderung. Aus der Resonanzfrequenz ergeben sich dann unter Berücksichtigung der Gleichungen (21) und (22) die Nullfeldparameter des Multipllettzustandes.

Man kann die Phosphoreszenzänderung nach Mikrowellensättigung jedoch auch im nicht stationären Fall nachweisen. Sowohl die Methode der Mikrowellensättigung direkt nach einem Lichtpuls /29/ als auch nach Abschalten des Erregerlichtes /30/ wurden in der Literatur beschrieben. Diese Verfahren eignen sich insbesondere zur Ermittlung der kinetischen Parameter der Nullfeldzustände.

3. Untersuchungen am Triphenylen-System

3.1. Einführung

Das Triphenylen (I) ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit dreizähliger Hauptsymmetrieachse. Sein Anion (Ib) und Dianion (Ic) lassen sich durch Reaktion von (I) mit Alkalimetallen leicht darstellen /31/. Das Kation (Ia) dagegen wurde bisher nur durch Photoionisation in anorganischen und organischen Gläsern erhalten /32,33/.



Experimentelle Untersuchungen von Hoijtink/34/ und Weissman /35/ zeigten eine Entartung der obersten Ortsfunktion des Triphenylens an. Entsprechendes erwartet man auch für die zugehörigen Radikationen. Sie sollten daher einen tiefliegenden Quartettzustand besitzen.

Für das Anion wurde diese Vermutung durch MO-Rechnungen auch bestätigt /7/. Sie ergaben einen Quartett-Dublett-Termbestand von $\Delta E = 25000 \text{ cm}^{-1}$. Diese Energie muß zur Besetzung des Quartettzustandes also mindestens aufgewendet werden. Sie reicht bei vielen Radikationen bereits zur photolytischen Zersetzung aus. Dabei wird das locker gebundene Elektron durch Photonen aus dem Molekül gelöst, das Anion wird gebleicht /36,37/.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir unsere Untersuchungen auf das Radikalkation (Ia) des Triphenylens beschränkt. Das Pairing-Theorem gestattet es, die berechneten Voraussagen für das Anion näherungsweise auch auf das entsprechende Kation zu übertragen /33,34,38/.

3.2. Der Kohlenwasserstoff

Die Erzeugung von Radikalkationen aus Kohlenwasserstoffen gelingt nur selten quantitativ. Bei der Interpretation der Befunde ist deshalb die Ausgangsverbindung stets mit zu berücksichtigen. Daher werden die Eigenschaften des Triphenylens im folgenden kurz beschrieben.

Die Absorptions- und Emissionsspektren von (I) sind seit langem bekannt /39,40,41/. Die längstwellige Absorptionsbande liegt bei $\Delta E = 29100 \text{ cm}^{-1}$. Die stark strukturierte Fluoreszenz hat ihr Intensitätsmaximum bei $\Delta E = 28300 \text{ cm}^{-1}$. Eine starke blauviolette Phosphoreszenz wird bei $\Delta E = 23300 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Ihre Lebensdauer beträgt $\tau = 16 \text{ s}$.

Der für die Phosphoreszenz verantwortliche Triplettzustand des Triphenylens läßt sich ESR-spektroskopisch leicht nachweisen. Bestrahlt man eine eingefrorene Lösung von (I) in MTHF bei 90 K, so erhält man das in Abb. 13 wiedergegebene Spektrum. Der Nullfeldparameter beträgt $D = 1430 \text{ G}$. Aus der Abklingdauer des $\Delta M_s = 2$ -Signals nach Abschalten des Erregerlichtes ergibt sich die Lebensdauer des angeregten Triplettzustandes zu $\tau = 15 \text{ s}$. Diese Meßergebnisse stimmen mit in der Literatur beschriebenen gut überein /20/.

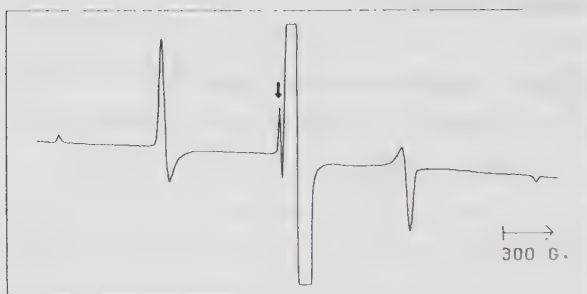


Abb. 13

ESR-Spektrum einer festen Lösung von Triphenylen in MTHF bei optischer Anregung. Temperatur $T = 90$ K. Das markierte Signal beruht auf einem Doppelquantenübergang /18,42/. Der Nullfeldparameter beträgt $D = 1430$ G.

3.3. Das Radikalkation

3.3.1. Versuche zur Darstellung

Zur Darstellung von Radikalkationen bieten sich verschiedene Möglichkeiten an. Sie führten beim Triphenylen jedoch nicht zum gewünschten Erfolg.

Elektrochemisch läßt sich (Ia) in Benzonitril nicht erzeugen, weil das Oxidationspotential zu hoch liegt. Auch Fluorsulfonsäure /38/

und Antimonpentachlorid /44,45/ schieden nach einigen Versuchen als Oxidationsmittel aus. Lösungen von (I) reagierten mit diesen Stoffen unter absolutem Wasser- und Sauerstoffausschluß zwar zu tiefgefärbten Substanzen. Sie waren jedoch nicht stabil. Daher ergaben die ESR-Spektren dieser Lösungen auch keinen Hinweis darauf, daß in ihnen das gesuchte (Ia) in nennenswerter Konzentration vorlag.

Wir haben daher versucht, (Ia) durch Reaktion von (I) mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bestrahlung darzustellen.

3.3.2. Die Photoionisation des Triphenylens

Triphenylen wurde bei Raumtemperatur 24 Stunden lang mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt und anschließend durch eine Fritte filtriert. Diese unter Wasser- und Sauerstoffausschluß durchgeführte Prozedur lieferte eine farblose Lösung, die bei Raumtemperatur erwartungsgemäß keine ESR-Absorption zeigte.

3.3.2.1. Der Protonenkomplex

Bestrahlt man die bei 90 K eingefrorene Lösung von (I) in Schwefelsäure, so beobachtet man ein lichtabhängiges ESR-Signal, das einer Triplettspezies zugeordnet werden kann. Das Spektrum ist in Abb. 14 wiedergegeben. Der Nullfeldparameter wurde zu $D = 1260$ G bestimmt. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes beträgt $\tau = 4.8$ s. Auffallend ist die mit 120 G extrem große Linienbreite.

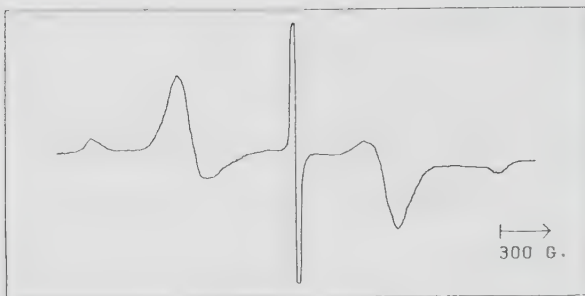
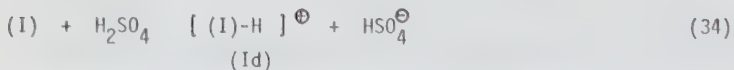


Abb. 14

ESR-Spektrum einer Lösung von Triphenylen in konzentrierter Schwefelsäure bei optischer Anregung. Temperatur $T = 90$ K. Der Nullfeldparameter beträgt $D = 1260$ G.

Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, daß die in konzentrierter Schwefelsäure vorliegende Triplettsspezies nicht mit dem Triphenylen identisch ist. Die Unterschiede der Nullfeldparameter und Lebensdauern sind sehr viel größer, als daß sie durch den Wechsel nur des Lösungsmittels erklärt werden könnten.

Wir ordnen das gefundene Spektrum deshalb dem Protonenkomplex (Id) zu. Er entsteht in Schwefelsäure nach der Gleichung



Eine entsprechende Reaktion wurde auch bei anderen Kohlenwasserstoffen beobachtet /45/.

In Perdeuteroschwefelsäure läßt sich ein schneller Austausch der Protonen von (I) gegen Deuteronen nachweisen. Dieser Befund deutet auf einen G-Komplex für (Id) hin. Möglicherweise ist ein entsprechender Austauschprozeß auch die Ursache für die große ESR-Linienbreite des optisch angeregten Protonenkomplexes.

Substanz	Lösungs- mittel	Nullfeld- parameter D [G]	Lebensdauer τ des Triplett- zustandes [s]
Protonen- komplex (Id)	H ₂ SO ₄	1260	4.8
Triphenylen (I)	MTHF	1430	15.0

Tabelle 1

3.3.2.2. Die Photoreaktion

Bestrahlt man den Protonenkomplex des Triphenylens bei tiefer Temperatur über längere Zeit, so beobachtet man neue ESR-Signale, deren Intensität mit der Bestrahlungsdauer zunimmt (Abb. 15). Das mittlere Signal bei $g=2$ ist unstrukturiert, während die beiden Satellitenlinien im Abstand von 514 G eine Hyperfeinstruktur zeigen und sehr leicht zu sättigen sind. Die feste Lösung nimmt im Laufe dieser Bestrahlung eine blaue Farbe an.

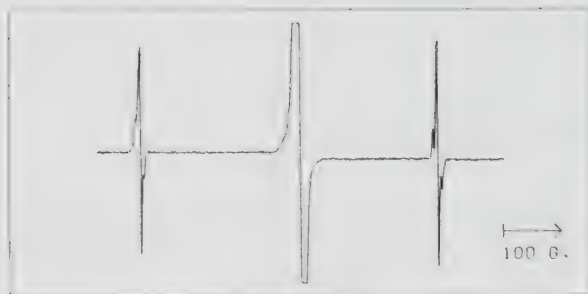
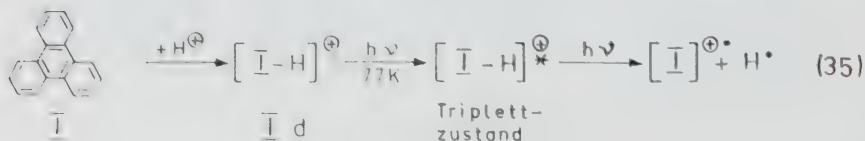


Abb. 15

ESR-Spektrum der Photoprodukte, die bei zweistündiger Bestrahlung des Protonenkomplexes von (I) in konzentrierter Schwefelsäure entstehen. Temperatur $T = 90$ K. Mikrowellenleistung des Spektrometers 0.01 mW.

Offensichtlich handelt es sich um zwei verschiedene paramagnetische Photoprodukte. Sie werden weder bei der Bestrahlung der reinen Schwefelsäure noch bei der Bestrahlung von Triphenylen in aprotischer Matrix beobachtet. Daraus folgt, daß der Protonenkomplex Ausgangsprodukt der Photoreaktion ist. Als Endprodukt haben wir atomaren Wasserstoff und das Radikalkation (Ia) nachgewiesen. Damit ergibt sich folgender Reaktionsverlauf:



Er wird im folgenden durch spektroskopische und kinetische Befunde abgesichert.

3.3.2.3. Die Identifizierung der Photoprodukte

Das beobachtete Dublett mit der Kopplungskonstante von $a_H = 514$ G ist dem atomaren Wasserstoff zuzuordnen. Aufspaltung und Sättigungsverhalten stimmen mit dem in der Literatur beschriebenen ausgezeichnet überein /46/. Die zusätzliche Hyperfeinstruktur in beiden Signalen rührt von Protonen-Spin-Flips her, d.h. mit dem ESR-Übergang findet synchron ein normalerweise verbotenes "Umklappen" des Kernspins statt /47/.

Die Identifizierung des Radikalkations, das in Gleichung (35) postuliert wurde, gestaltete sich schwieriger. Sie gelang durch Vergleich mit dem ESR-Spektrum des Radikalanions (Ib) des Triphenylens, das leicht darstellbar ist /31/. Dieser Vergleich ist zulässig, da nach dem Pairing Theorem /38/ die ESR-Kopplungskonstanten von Anionen und Kationen alternierender Kohlenwasserstoffe gleich groß sein sollten.

Wir haben deshalb das experimentelle ESR-Spektrum des photochemisch erzeugten Radikalkations (Ia) bei 190 K aufgenommen und versucht, es mit den Kopplungskonstanten des Radikalanions zu simulieren. Setzt man für $a_H = 2.0$ G /31/ und für die Halbwertsbreite $H_B = 2.5$ G, so

ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation (Abb. 16). Die relativ große Halbwertsbreite berücksichtigt die Tatsache, daß bei 190 K noch Anteile der anisotropen Hyperfeinstruktur vorhanden sind, die erst bei höherer Temperatur durch die Molekularbewegung zu Null gemittelt werden. Experimentelle Spektren mit besserer Auflösung konnten jedoch nicht erhalten werden, weil (Ia) bei höheren Temperaturen sehr schnell zerfällt; selbst bei 190 K beträgt die Lebensdauer des Radikalkations nur ca. zwei Minuten.

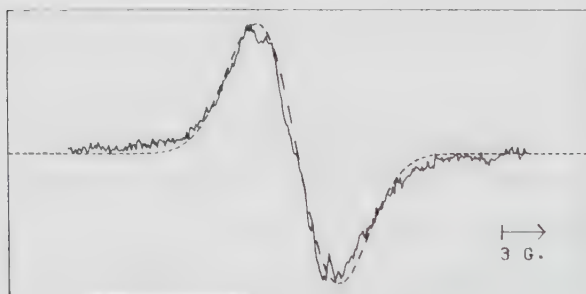


Abb. 16

Experimentelles (—) und simuliertes (---) Spektrum des Radikalkations (Ia). Es wurde durch dreistündiges Bestrahlen bei 90 K erzeugt und bei 190 K registriert. Die Simulation erfolgte mit einer Kopplungskonstante von $a_H = 2.0$ G und einer Halbwertsbreite von $HB = 2.5$ G.

Ein weiterer Hinweis darauf, daß bei der Photoreaktion das Radikalkation (Ia) entsteht, ist das Sättigungsverhalten seines ESR-Signals. Für Radikationen in orbitalentarteten Zuständen erwartet man sehr kurze Spin-Gitter-Relaxationszeiten /48/. Sie verhindern die Gleichbesetzung der Spinzustände auch beim Einstrahlen von Mikrowellen mit sehr großer H_1 - Feldstärke. Daher steigt in diesen Fällen die ESR-Absorption proportional zur H_1 -Feldstärke an, die wiederum proportional zur Wurzel aus der Mikrowellenleistung ist /49/. Diese Vorhersage wurde für das Radikalkation (Ia) experimentell bestätigt.

3.3.2.4. Der Mechanismus der Photoreaktion

Der Verlauf der Photoreaktion läßt sich ESR-spektroskopisch bequem verfolgen. Dabei kann man den Wasserstoff oder das Radikalkation als Spinsonde verwenden. Abb. 17 zeigt die auf ihren Maximalwert I_0 normierten ESR-Intensitäten I/I_0 der Photoprodukte als Funktion der Bestrahlungsdauer t . Man erkennt, daß der Wasserstoff und (Ia) in äquivalenter Menge entstehen. Dieses ist ein Hinweis darauf, daß nur die beschriebene Photoreaktion für das Entstehen der paramagnetischen Produkte verantwortlich ist.

Wir haben versucht, die Kinetik dieser Reaktion zu bestimmen. Dabei wurden drei Reaktionstypen in Betracht gezogen.

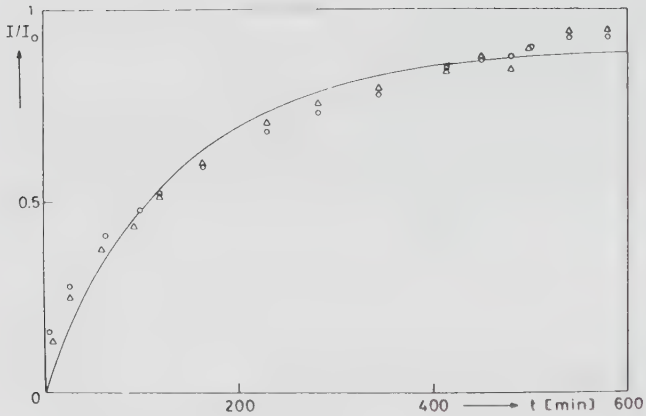


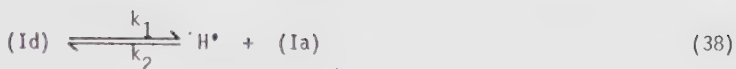
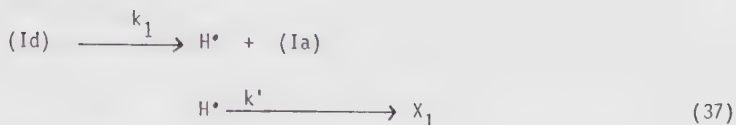
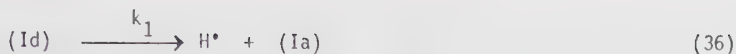
Abb. 17

Normierte ESR-Intensitäten der Photoprodukte als Funktion der Bestrahlungsdauer t bei 90 K.

○ = experimentell für (Ia)

Δ = experimentell für Wasserstoff

- = berechnet für eine umkehrbare Reaktion mit $k_1 = 7.2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 3.0 \text{ l}/(\text{mol s})$. Konzentration $c_0 = 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.



Reaktion (36) ist eine vollständige verlaufende Reaktion erster Ordnung. Bei den Reaktionstypen (37) und (38) sind Folge- und Umkehrreaktionen angeschlossen. Die integrierten kinetischen Gleichungen für alle drei Reaktionstypen lauten /50/:

Reaktion (36)

$$x = A_0 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (39)$$

Reaktion (37)

$$x = \frac{k_1 A_0}{k - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k t)) \quad (40)$$

Reaktion (38)

$$x = \frac{A_0 x_g \exp(p) - A_0^2 x_g^2}{A_0 - x_g - A_0^2 x_g + A_0 \exp(p)} \quad (41)$$

$$\text{mit } p = \frac{2 A_0 - x_g}{x_g} k_1 t$$

Dabei ist $A_0 = [(Id)]$ zur Zeit $t = 0$, $x = [(Ia)] = [H^\bullet]$ zur Zeit t und

x_g ist die Gleichgewichtskonzentration von (Ia) bzw. H^+ . Die Gleichgewichtskonzentrationen für Ausgangs- und Endprodukte A_g und x_g sind mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 verbunden über die Gleichgewichtskonstante K

$$K = k_1/k_2 = x_g^2 / A_g \quad (42)$$

Die kinetischen Parameter wurden aus den experimentellen Daten durch Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Wir verwendeten dabei ein Programm des Rechenzentrums der Universität Freiburg. Es wurde von uns an das vorliegende Problem angepaßt.

Die umkehrbare Reaktion (38) ergab beim Vergleich der Standardabweichungen die weitaus beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Geschwindigkeitskonstanten errechnen sich bei einer Ausgangskonzentration des Protonenkomplexes (Id) von $8.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ zu

$$k_1 = 7.2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 3.0 \quad 1/(\text{mol s})$$

Hierfür folgte eine Gleichgewichtskonstante der Reaktion von

$$K = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

Die Gleichgewichtskonstante läßt sich auf unabhängige Weise aus dem Halbfeldsignal des optisch angeregten Protonenkomplexes bestimmen. Die Signalintensität ist der Konzentration von (Id) proportional und sollte somit für die Reaktionen (36) und (37) während der Bestrahlung

auf Null zurückgehen. Tatsächlich beobachtet man jedoch eine Gleichgewichtsintensität von ca. 56% des Anfangswertes. Daraus berechnet sich eine Gleichgewichtskonstante von $K = 2.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ in guter Obereinstimmung mit dem oben ermittelten Wert.

Photoreaktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe verlaufen normalerweise über metastabile angeregte Zustände der Ausgangsprodukte und gehorchen einem Zwei-Photonen-Mechanismus. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Fall proportional zum Quadrat der Lichtintensität /51/. Wir konnten diese Abhängigkeit bei uns aus apparativen Gründen nicht bestimmen. Es gibt jedoch andere Experimente, die für den Zwei-Photonen-Mechanismus sprechen /52/. Er erfordert eine langlebige Zwischenstufe, die wir bereits nachgewiesen haben: den Triplettzustand des Protonenkomplexes.

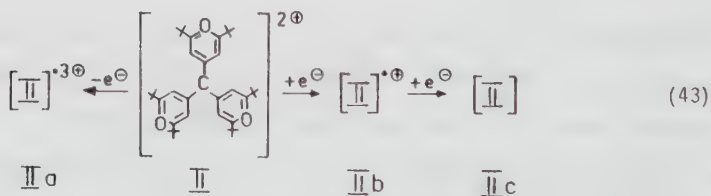
3.4 Zusammenfassung der Befunde

Das Radikalkation (Ia) wurde durch eine Photoreaktion in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Die Reaktion verläuft unter den Versuchsbedingungen jedoch langsam und unvollständig. Der vorgeschlagene und experimentell bestätigte Reaktionsverlauf ergibt eine Gleichgewichtseinstellung bei ca. 50% Umsatz. Das Radikalkation kann daher zur quantitativen Darstellung von (Ia) nicht benutzt werden. Eine Quartett-Dublett-Phosphoreszenz ausreichender Intensität wird unter diesen Umständen nicht erwartet und konnte auch nicht beobachtet werden.

4. Untersuchungen am System des trinuklearen Monomethinoxonols

4.1. Einführung

Das trinukleare Monomethinoxonol (II) ist ein kationischer roter Farbstoff, dessen Darstellung erstmals von Oehling beschrieben wurde /53/. Das Radikalkation (IIb) läßt sich aus dem Dikation (II) durch Reduktion mit Alkalimetallen leicht darstellen. 1974 wurde berichtet /54/, daß (IIb) einen orbitalentarteten Grundzustand besitzt. Wir haben versucht, dieses anhand von Symmetriebetrachtungen aufgestellte Postulat durch Untersuchungen von (II) und (IIb) zu verifizieren. Dazu wurde uns von Herrn Dr. Oehling freundlicherweise eine hochreine Substanzprobe von (II) in Form von Tetrafluoroborats zur Verfügung gestellt.



4.2. Das Dikation

4.2.1. Optische Untersuchungen

In Abb. 18 ist das Elektronenspektrum von (II) in Äthanol bei Raumtemperatur wiedergegeben. Es zeigt eine für Farbstoffe charakteristische langwellige Absorptionsbande bei 19500 cm^{-1} mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 125000\text{ l}/(\text{mol cm})$. Das Lambert-Beersche Gesetz ist bei Variation der Konzentration über zwei Größenordnungen erfüllt. Daraus folgt, daß (II) in Lösung nicht assoziiert.

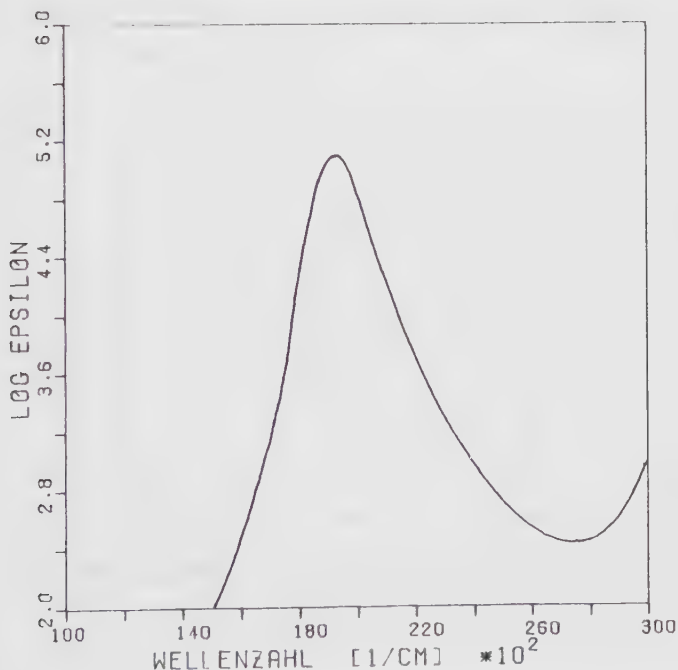


Abb. 18

Elektronenspektrum des Monomethionoxonols (II) bei 297 K. Lösungsmittel: Äthanol, Konzentration $c = 8.2 \cdot 10^{-5}\text{ mol/l}$.

Weitere Aufschlüsse über die Elektronenstruktur von (II) erwarten wir von den Emissionsspektren. Abb. 19 zeigt Lumineszenz und Phosphoreszenz des Dikations in einer THF-Matrix bei 1.3 K. Es ist wie das Absorptionsspektrum nur wenig strukturiert. Die Verwendung anderer Lösungsmittel, in denen eine Linienverschärfung infolge des Shpolskii-Effektes hätte erwartet werden können, verbesserte die Auflösung ebenso wenig wie die Verwendung stärker verdünnter Lösungen von (II). Daher

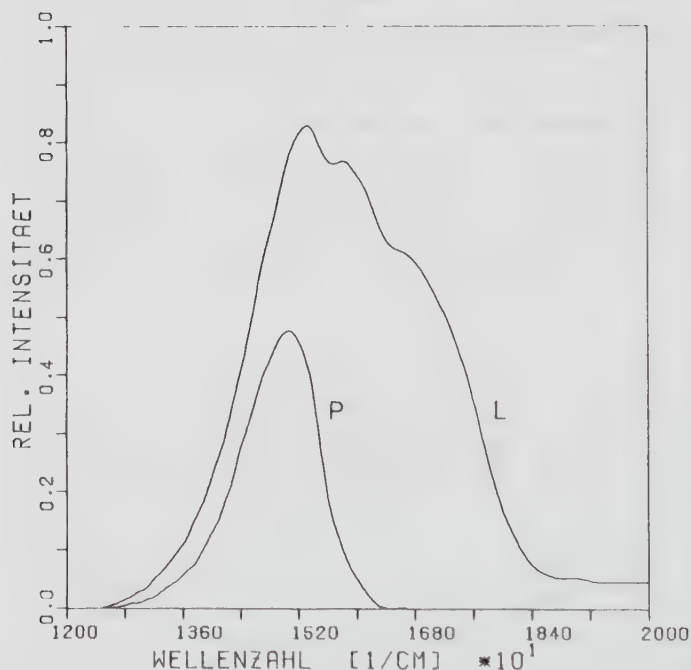


Abb. 19

Emissionsspektren des Monomethionoxonols (II) bei 1.3 K. Lösungsmittel: THF, Konzentration $c = 5.0 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

L : Gesamtlumineszenz, P : Phosphoreszenz.

ist es nicht möglich, die Lage des längstwelligen Elektronenüberganges exakt zu bestimmen.

Die relativ langlebige Phosphoreszenz konnte mit Hilfe eines Lichtzerhackers gut von der Fluoreszenz abgetrennt werden. In THF-Matrix ergab sich bei 1.3 K eine nicht exponentielle Phosphoreszenzabnahme nach Abschalten des Erregerlichtes. Sie läßt sich durch Gleichung (44) beschreiben

$$I(t) = \sum_i I_i^0 \exp(-t/\tau_i) \quad (44)$$

Dabei ist I_i^0 die stationäre Phosphoreszenzintensität des Zustandes $|i\rangle$ und τ_i dessen Zerfallszeit.

	T [K]	Banden- lage [cm ⁻¹]	Ext.- koeff. ϵ [1/(mol cm)]	Lebens- dauer τ [ms]	relative Phosphor.- intensität
Absorption	295	19200	125000		
Fluoresz.	1.3	16900	4		
Phosph.	1.3	15000	1	134	1
				52	2.2

Tabelle 2 Aus optischen Messungen ermittelte Parameter des Monomethionoxonols (II). Die Extinktionskoeffizienten der Emission sind auf die Phosphoreszenz normiert.

Die Zerfallszeiten wurden aus der experimentellen Abklingkurve durch Anpassung an (44) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ergab sich für zwei Triplett-niveaus, deren Zerfallszeiten $\tau_1 = 52$ ms und $\tau_2 = 134$ ms betrugen.

Die relativen stationären Phosphoreszenzintensitäten I_i^0 wurden ebenfalls berechnet. Sie sind zusammen mit den anderen auf optischem Wege ermittelten Parametern in Tabelle 2 zusammengestellt.

4.2.2 Magnetische Untersuchungen

Der Triplettzustand von (II), aus dem die Phosphoreszenz erfolgt, läßt sich auch ESR-spektroskopisch nachweisen. Wegen der kurzen Lebensdauer des T_1 -Zustandes und der damit verbundenen geringen Stationärkonzentration haben wir jedoch nur den $\Delta M_S = 2$ Übergang in einer in MTHF eingefrorenen Lösung von (II) beobachtet. Aus dessen Resonanzfeldstärke wurde der Nullfeldparameter mit Hilfe von Gleichung (16) zu $D \approx 900$ G abgeschätzt.

Die Größe des Nullfeldparameters steht in gutem Einklang mit der des Triphenylmethyl-Kations /55/, das etwa die gleiche Ausdehnung des π -Elektronensystems besitzt. Infolge der größeren Elektronegativität des Pyran-Sauerstoffs ist jedoch der mittlere Abstand der Triplettelektronen in (II) größer als im Triphenylmethyl-Kation. Dies erklärt den Unterschied der Nullfeldparameter von ca 200 G.

Aus dem Intensitätsabfall des $\Delta M_S = 2$ Signals nach Abschalten des Anregungslichtes wurde die mittlere Phosphoreszenzlebensdauer von (II) bei 77 K zu $\tau = 120$ ms bestimmt.

Zur genauen Bestimmung der Nullfeldparameter wurde die magnetische Resonanz optisch nachgewiesen. Diese Methode ist für kurzlebige angeregte Zustände empfindlicher als die ESR, da die registrierte Phosphoreszenzintensität proportional zu der pro Zeiteinheit emittierten Photonen ist.

Die in THF eingefrorene Probe wurde bei 1.3 K unter Verwendung geeigneter Filter bei 24000 cm^{-1} angeregt und die Phosphoreszenz bei 15000 cm^{-1} beobachtet. Wir fanden die drei erwarteten Übergänge. Sie ergaben Nullfeldparameter von $|D| = 1020$ G und $|E| = 29$ G.

Der Nullfeldparameter E gibt in empfindlicher Weise über die Symmetrie des Systems Auskunft. Aus dem gegenüber D sehr kleinen Wert von E muß geschlossen werden, daß das Monomethinoxonol unter den beschriebenen Versuchsbedingungen annähernd axialsymmetrisch ist und eine dreizählige Symmetrieachse besitzt. Dies ist eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für einen orbitalentarteten Elektronenzustand von (II).

4.2.3. Elektrochemische Untersuchungen

Die Eigenschaften der reduzierten und oxidierten Spezies des Dikations (II) sollten weitere Hinweise für eine Entartung der Elektronenortsfunktionen liefern. Wir versuchten zunächst, (IIa), (IIb) und (IIc) auf elektrochemischem Wege zu erzeugen.

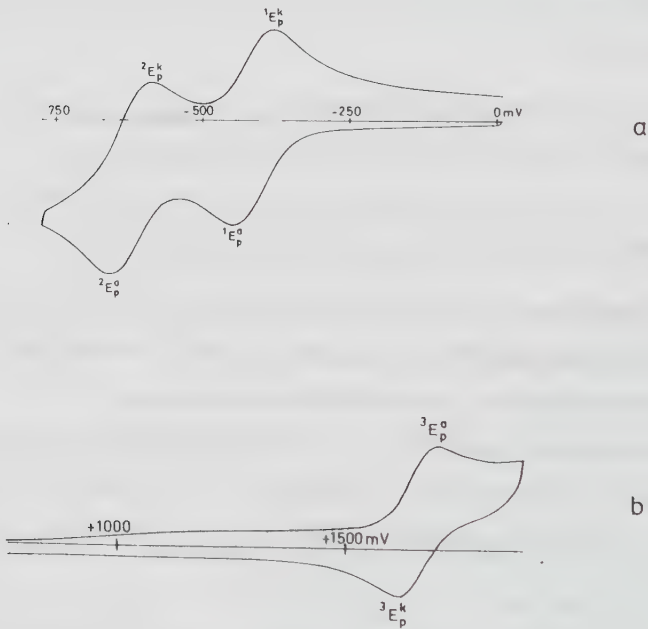


Abb. 20

CV-Voltammogramme des Dikations (II) in Benzonitril bei 295 K.

Gegenelektrode: Ag/AgCl, Leitsalz: TBAP, Konzentration $c =$

$3.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, Spannungsvorschub $v = 200 \text{ mV/s}$.

a) kathodisches CV- Voltammogramm

b) anodisches CV - Voltammogramm

Diese Untersuchungen wurden an Lösungen von (II) in sorgfältig von Wasser und Sauerstoff befreitem Benzonitril bei Raumtemperatur vorgenommen. Nach dem DC-Voltammogramm erfolgt die Reduktion des Dikations bei den Halbstufenpotentialen von -409 mV und -623 mV, die Oxidation zum dreifach positiv geladenen Radikation (IIa) bei 1645 mV. Die Potentiale beziehen sich auf eine Ag/AgCl-Bezugselektrode. Die in Abb. 20a und b gezeigten CV-Voltammogramme beweisen die Reversibilität der elektrochemischen Reaktionen im stark polaren Benzonitril. Der Abstand der Spitzenpotentiale entspricht in allen Fällen mit 56 mV dem theoretischen Wert.

4.2.4. Die chemische Reduktion von (II)

Zur präparativen Darstellung des Radikalkations (IIb) wurde Natrium verwendet. Die Reduktion erfolgte unter Hochvakuum in abgeschlossenen Apparaturen. Sie waren durch Abflammen und Spülen mit hochreinem Stickstoff von Wasser und Sauerstoffspuren befreit worden. Die sorgfältig gereinigten Lösungsmittel wurden im Vakuum in diese Apparaturen umkondensiert. Veränderungen der Spektren im Laufe einiger Stunden zeigten jedoch an, daß auch unter diesen Bedingungen die Verbindung (IIb) langsam zerfällt. Für jede Messung wurden daher frisch bereitete Proben verwendet. Um die Weiterreduktion zu (IIc) zu verhindern, wurden die Reaktionszeiten zwischen (II) und Natrium auf wenige Sekunden beschränkt. Quantitative ESR-Messungen zeigten an, daß innerhalb von 10 s maximal 60% Radikation entstanden.

4.3. Der Dikation-Radikalkation-Komplex

4.3.1. Optische Untersuchungen

Abb. 21 zeigt das Absorptionsspektrum einer mit Natrium drei Sekunden lang reduzierten Lösung von (II) in MTHF. Es sind drei Absorptionsbanden zu erkennen, deren mittlere von noch vorhandenem Ausgangsprodukt herrührt. Die Extinktionszunahme der Bande bei 26700 cm^{-1} mit zunehmender Reduktionszeit (1 bis 10 Sekunden) rechtfertigt ihre Zuordnung zum Radikalkation (IIb). Interessant ist die sehr langwellige Absorption bei 13000 cm^{-1} . Sie verschwindet bei vollständiger Reduktion von (II) zu (IIb) und kann daher nicht vom Radikalion herrühren. Sie liegt in einem Wellenlängenbereich, in dem Absorptionen von Charge-Transfer-Komplexen häufig beobachtet werden /56/.

Wir ordnen die langwellige Absorptionsbande einem CT-Komplex aus dem Radikalion (IIb) und der Ausgangsverbindung (II) zu. Derartige Komplexe wurden in der Literatur verschiedentlich beschrieben /57/. Ihre Elektronenspektren weisen eine ausgeprägte Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit auf.

Für den Komplex aus (II) und (IIb) steht die Konzentrationsabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten mit den Erwartungen im Einklang. Wir haben im Konzentrationsbereich von $1.0 \cdot 10^{-4}$ bis $8.0 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$ bezogen auf (II) eine Zunahme des Extinktionskoeffizienten der CT-Bande um den Faktor 4 festgestellt. Die Temperaturabhängigkeit des Elektronenspektrums konnte mit der vorhandenen Apparatur nicht gemessen werden.

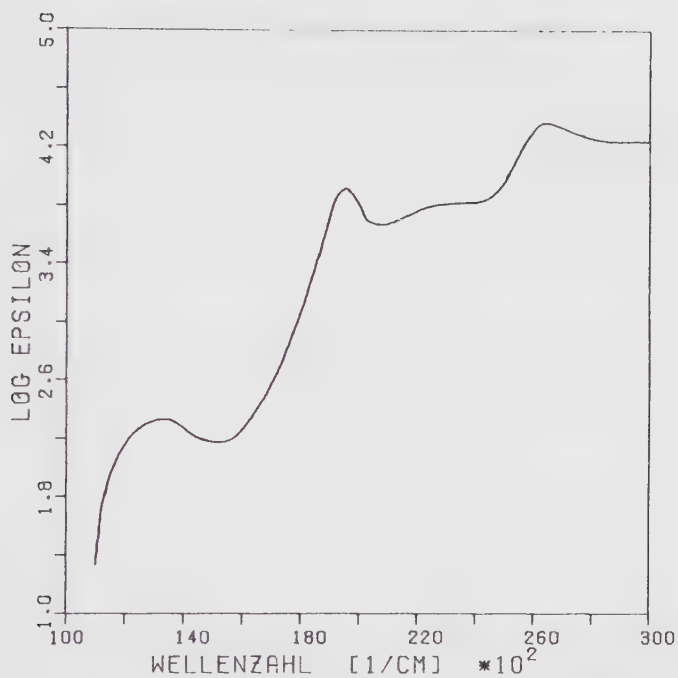


Abb. 21

Elektronenspektrum einer mit Natrium teilweise reduzierten Lösung von (II) bei 296 K.

Lösungsmittel: MTHF, Konzentration $c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

4.3.2. ESR-spektroskopische Untersuchungen

ESR-Spektren von Komplexen aus para- und diamagnetischen Spezies zeigen eine charakteristische Hyperfeinstruktur /58/. Wir haben daher den CT-Komplex auch ESR-spektroskopisch untersucht, um die Existenz des Dimeren abzusichern.



Abb. 22

ESR-Spektrum einer ca 5 s lang mit Natrium reduzierten Lösung von (II) bei 297 K. Lösungsmittel: THF, Konzentration $c = 0.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Abb. 22 zeigt das ESR-Spektrum einer kurz mit Natrium reduzierten Lösung von (II) bei Raumtemperatur, die den Komplex enthalten soll. Man erkennt 13 äquidistante Linien mit Abständen von 0.6 G. Dieser Befund überrascht zunächst, da in (II) sechs äquivalente Protonen vorhanden sind und somit ein 7-Linienspektrum erwartet wird.

Das beobachtete ESR-Spektrum läßt sich jedoch zwanglos mit einem CT-Komplex aus (II) und (IIb) erklären. Für derartige Komplexe erwartet man eine Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den Kernen beider CT-Komponenten. Das beobachtete ESR-Spektrum ist also auf zwölf äquivalente Protonen zurückzuführen. Ihre Kopplungskonstante ist nur noch halb so groß wie die des entsprechenden monomeren Radikals, weil das ungepaarte Elektron in Bezug auf die ESR-Zeitskala schnell zwischen beiden Komponenten hin- und her"hüpft" /57/.

Zwei weitere Befunde stützen diese Annahme: die Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinstruktur und die Beobachtung des monomeren Radikals (IIb) in einem stark polaren Lösungsmittel.

4.3.2.1. Die Temperaturabhängigkeit

Wir haben das ESR-Spektrum einer kurzzeitig mit Natrium reduzierten Lösung von (II) bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und dabei

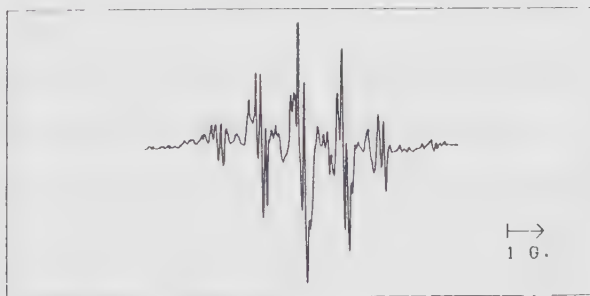


Abb. 23

ESR-Spektrum einer ca 5 s lang mit Natrium reduzierten Lösung von (II) bei 223 K. Lösungsmittel: THF, Konzentration $c = 0.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

charakteristische Veränderungen festgestellt. Mit abnehmender Temperatur sinkt die Intensität jeder zweiten Linie, während gleichzeitig eine zusätzliche Hyperfeinaufspaltung sichtbar wird. Bei 223 K resultiert das in Abb. 23 wiedergegebene Spektrum. Es zeigt fünf Liniengruppen. Bei größerer Verstärkung sind sieben Gruppen zu erkennen. Der Abstand der Linien ist mit 1.15 G doppelt so groß wie im Raumtemperatur-Spektrum.

Eine derart gravierende Änderung des ESR-Spektrums mit der Temperatur ist ein Hinweis auf einen dynamischen Prozeß, dessen Geschwindigkeit im Bereich der ESR-Zeitskala liegt.

4.3.2.2. Die Interpretation der Temperaturabhängigkeit

Linienbreiteneffekte können verschiedene Ursachen haben. Häufig beobachtet werden Elektronenaustauschprozesse zwischen geladenen und ungeladenen Teilchen in Lösung /59/. Sie führen im Grenzfall des schnellen Austausches zu einem Spektrum mit einer einzigen Linie /9/.

Eine weitere Ursache ist der Platzwechsel eines Gegenions zwischen verschiedenen Positionen des Radikations. Er hat häufig sogenannte alternierende Linienbreiten zur Folge. Zur Erklärung dieses Phänomens wählen wir ein einfaches Radikal mit zwei Protonen a und b und den Kopplungskonstanten a_1 und a_2 . Ihre Äquivalenz soll durch den Gegenion-Platzwechsel oder Austausch gestört werden. Vor dem Austausch ergeben sich die Resonanzfrequenzen der vier HFS-Linien zu:

$$\omega^v = (g\beta H / \hbar) + a_1 M_a + a_2 M_b \quad (45)$$

Dabei sind $M_a = \pm 1/2$ und $M_b = \pm 1/2$ die magnetischen Kernspinzustandszahlen der Protonen. Nun soll ein Platzwechsel des Gegenions stattfinden. Er bewirkt einen Austausch der Kopplungskonstanten in Bezug auf die Protonen. Damit gilt für die Resonanzfrequenz nach dem Austausch:

$$\omega^n = (g\beta H / \hbar) + a_2 M_a + a_1 M_b \quad (46)$$

Eine Differenzbildung von (45) und (46) ergibt die durch den Austausch bedingte Änderung der Resonanzfrequenz:

$$\Delta\omega = (a_1 - a_2) (M_a - M_b) \quad (47)$$

Sie ist für die beiden äußeren Linien gleich Null, weil hier $M_a = M_b$ ist. Dagegen tauschen die inneren Linien ihren Platz und verschmelzen im Grenzfall des schnellen Austausches zu einer einzigen Linie, deren Amplitude doppelt so groß ist wie die der Randlinien.

Eine Verlangsamung des Austausches führt zu einer Verbreiterung der Mittellinie. Wir erwarten in diesem Fall ein ESR-Spektrum, dessen Kopplungskonstante dem des schnellen Austausches entspricht und dessen Linienbreite (schmal, breit, schmal) alterniert. Dieser Effekt wurde 1964 beim Pyrazin-Radikation erstmals nachgewiesen /60/.

Der Gegenion-Austauschprozeß erklärt auch das Temperaturverhalten im ESR-Spektrum des Komplexes aus (II) und (IIb). Der Austausch des Gegenions BF_4^- findet zwischen verschiedenen Positionen der beiden Komplexpartner statt.

Die Austauschgeschwindigkeit bei Raumtemperatur entspricht dem Grenzfalle des schnellen Austausches. Wir sehen die Kopplung mit zwölf äquivalenten Protonen. Bei der tiefstmöglichen Meßtemperatur hat sich der Austausch des Tetrafluoroborat-Ions soweit verlangsamt, daß jede zweite Linie wegen ihrer großen Breite nicht mehr zu erkennen ist.

Die zusätzliche Hyperfeinstruktur der verbleibenden Linien ist damit jedoch noch nicht erklärt. Eine Möglichkeit ist die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Gegenion, die wegen der vier äquivalenten Fluorkerne zu fünf Linien führt.

Die Interpretation des beobachteten Linienbreiteneffektes basiert auf der Annahme eines CT-Komplexes aus (II) und (IIb). Seine Existenz wird durch die unabhängige Darstellung des monomeren Radikalkations weiter abgesichert.

4.4. Das monomere Radikalkation

Die Komplexbildung von ionischen Spezies ist stark lösungsmittelabhängig. Stark polare Solventien begünstigen die Entstehung freier Ionen und wirken der Bildung von Charge-Transfer-Komplexen entgegen. In stark polaren Lösungsmitteln erwartet man daher das monomere Radikalkation (IIb).

Zum Nachweis wurde eine Lösung des Dikations (II) in Benzonitril bei einem konstanten Potential von -500 mV elektrolysiert. Das ESR-Spektrum (Abb. 24) des Reduktionsproduktes bei Raumtemperatur zeigt sieben äquidistante Linien. Sie sind auf die Wechselwirkung mit sechs äquivalenten Protonen im Radikalion (IIb) zurückzuführen. Die aus dem Spektrum ermittelte Kopplungskonstante beträgt 1.15 G, die Linienbreite 0.2 G. Die relativen Linienintensitäten entsprechen den theoretischen Erwartungen.

Leider eignet sich diese Darstellungsmethode nicht zur quantitativen Erzeugung von (IIb). Dem Elektronenspektrum ist zu entnehmen, daß bereits während der Elektrolyse Zersetzungsprodukte entstehen, die jedoch nicht weiter untersucht wurden.



Abb. 24

ESR-Spektrum des monomeren Radikalkations (IIb) in Benzonitril bei 296 K.

4.5. Der Radikalkation-Radikalkation-Komplex

Da die elektrochemische Reduktion des Monomethinoxonols zum Radikalkation keine befriedigenden Ergebnisse brachte, wurde versucht, (IIb) durch Umsetzung mit Natrium quantitativ herzustellen. Diese Reduktion muß äußerst vorsichtig durchgeführt werden, da bei einem nur wenig höheren Reduktionspotential die Weiterreaktion von (IIb) zu (IIc) erfolgt. Als optimale Reduktionszeit wurden ca 20 s ermittelt.

4.5.1. Optische Untersuchungen

Abb. 25 zeigt das Elektronenspektrum der Spezies, die bei der Reduktion von (II) mit Natrium nach 20 s entsteht. Die CT-Bande des oben beschriebenen Komplexes ist verschwunden. Gleichzeitig hat die Absorptionsbande des Radikalkations bei 26700 cm^{-1} ihren Maximalwert erreicht. Bei 16500 cm^{-1} beobachtet man eine neue langwellige Absorption, die auf einen Charge-Transfer-Komplex hindeutet. Spinkonzentrationsmessungen /61/ ergaben, daß die untersuchten Lösungen weit über 80% Radikalion enthalten. Der CT-Komplex wird daher mit großer Wahrscheinlichkeit aus zwei Radikalkationen (IIb) gebildet.

Dafür spricht auch die Konzentrationsabhängigkeit der CT-Bande. Ihr Extinktionskoeffizient nimmt mit steigender Konzentration stark zu.

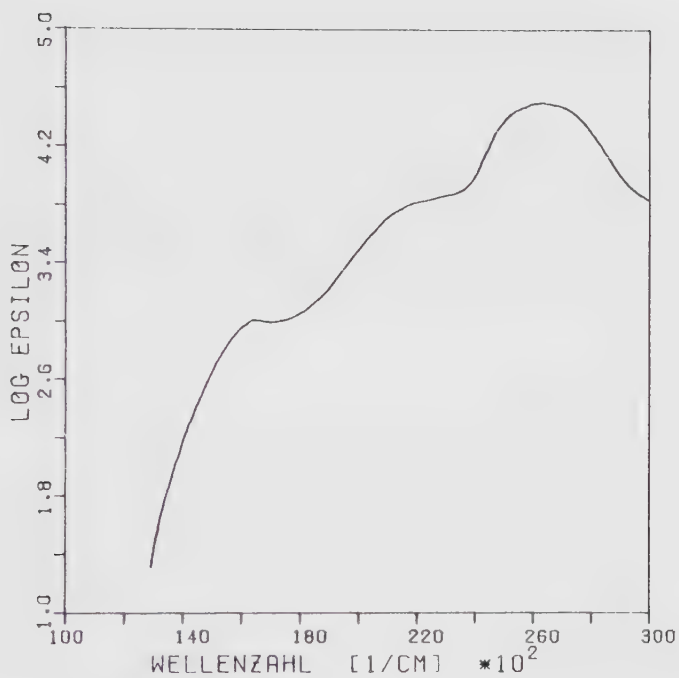


Abb. 25

Elektronenspektrum einer mit Natrium 20 s lang reduzierten Lösung von (II) bei 296 K. Lösungsmittel: THF. Konzentration $c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

4.5.2. ESR-spektroskopische Untersuchungen

Radikal-Radikal-Komplexe wurden auch bei anderen Systemen beobachtet /62, 63, 64/. Sie zeigen eine Reihe charakteristischer magnetischer Eigenschaften, die auf der Ausbildung eines Biradikals mit tiefliegendem Triplettzustand beruhen /62/. So beobachtet man beispielsweise in Lösung ESR-Spektren, deren Linienabstand nur halb so groß ist wie der des entsprechenden Monoradikals. Wir haben versucht, dieses Phänomen auch beim CT-Komplex der Radikationen (IIb) nachzuweisen.

4.5.2.1. Lösungsspektren

Das ESR-Spektrum einer Lösung von (II), die ca 20 s mit Natrium reduziert wurde, zeigt dreizehn Linien. Ihr Abstand ist mit 0.6 G nur halb so groß wie der des Monomeren (IIb). Dieser Befund zeigt, daß im Komplex ein schneller Elektronenaustausch stattfindet ($|J| \gg |a|$) /65/. Die Linienintensitäten hängen geringfügig von der Konzentration ab. Mit steigender Verdünnung sinkt die Intensität jeder zweiten Linie. Dies deutet auf eine Dissoziation des CT-Komplexes hin. Es war jedoch nicht möglich, durch hohe Verdünnung das ESR-Spektrum des monomeren Radikalkations zu erhalten.

4.5.2.2. Glasspektren

Das Tieftemperaturspektrum einer Lösung, die den CT-Komplex von (IIb) enthält, ist in Abb. 26 wiedergegeben. Es zeigt eine für Biradikale charakteristische Feinstruktur. Der Nullfeldparameter beträgt $D = 21.5 \text{ G.}$. Dieses Spektrum wurde bereits früher beobachtet, jedoch als anisotrope Hyperfeinstruktur interpretiert /66/. Die von uns getroffene Zuordnung zum Triplettzustand des Dimeren konnte durch die Beobachtung des zugehörigen $\Delta M_S = 2$ -Überganges bestätigt werden.



Abb. 26

ESR-Spektren einer ca 20 s mit Natrium reduzierten Lösung von (II) bei 77 K. Lösungsmittel: MTHF, Konzentration $c = 0.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l.}$

Das gleichzeitige Auftreten von Hyperfeinstruktur und Feinstruktur ist selten. Es wurde bisher nur an Systemen mit kleinen Nullfeldparametern beobachtet /67/.

4.6. Das Radikal-Trikation

Die Befunde über die Komplexbildung des Radikalkations lassen wenig Hoffnung, bei ihm einen optisch angeregten Quartettzustand nachzuweisen. Daher wurde versucht, das Radikal-Trikation (IIa) darzustellen. Durch Elektrolyse bei konstantem Potential gelang es, (IIa) zu erzeugen und das in Abb. 27 wiedergegebene Spektrum zu registrieren. Das dreifach positiv geladene Ion erwies sich jedoch als derart instabil, daß es für weitere Untersuchungen ebenfalls ausschied.

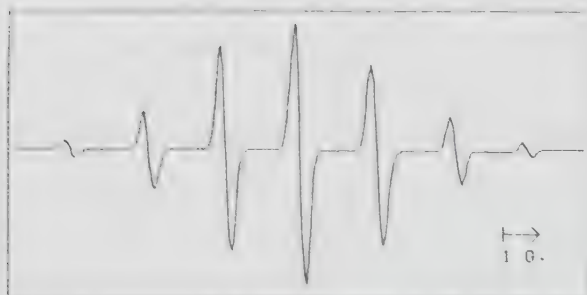


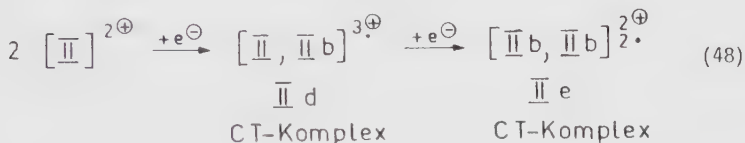
Abb. 27

ESR-Spektrum des Radikaltrikations (IIa) in Benzonitril bei 296 K.

4.7. Zusammenfassung der Befunde

Wir versuchten, aus dem trinuklearen Monomethinoxonol (II) das Radikal-Trikation (IIb) darzustellen. Es sollte auf Grund von Symmetriebetrachtungen für den Nachweis eines optisch angeregten Quartettzustandes geeignet sein.

Leider bildet (IIb) Charge-Transfer-Komplexe entweder mit sich selbst oder mit seinem Ausgangsprodukt. Die Existenz dieser Komplexe, die nach (48) entstehen, wurde durch optische und magnetische Untersuchungen nachgewiesen. Die Eigenschaften der Verbindungen (II) bis (IIe) sind in Tabelle 3 zusammengestellt.



Obwohl es Hinweise dafür gibt, daß dimere Radikationen eine symmetrische Sandwich-Struktur besitzen /64/, konnte in unserem Fall kein Quartettzustand nachgewiesen werden. Dies deutet auf eine unsymmetrische Struktur von (IIb) hin. Damit in Einklang stehen ESR-Sättigungsmessungen, die in Abb. 28 wiedergegeben sind. Mit Natrium in MTHF reduzierte Lösungen von (II) zeigen das typische Sättigungsverhalten "normaler" Radikale ohne orbitalentarteten Dublettgrundzustand.

Dies gilt jedoch nicht für das Monomere (IIb), das in Acetonitril dargestellt wurde /66/. Hier steigt die ESR-Signalintensität mit wachsender Mikrowellenleistung stetig an. Da die Lösungen für optische Untersuchungen jedoch ungeeignet sind, konnte auch hier kein metastabiler Quartettzustand nachgewiesen werden.

	Lösungs- mittel	Temp. [K]	optische Messungen		magnetische Messungen			
			Längstwellige Absorption [cm^{-1}]	Extinktions- koeffizient [$1/\text{mol cm}$]	Protonen- kopplung [G]	Linienzahl	Linien- breite [G]	Nullfeldparameter D [G] E [G]
(II)	THF	297	19500	125000				
(IIId)	THF	1.3						
[CT-Komplex]	MTHF	297	13500	200-3000	0.6	13	0.4	
	MTHF	243				alternierende Linienbreite		
(IIb)	Benzonitril	297	26700	ca 50000	1.15	7	0.2	
(IIe)								
[CT-Komplex]	MTHF	297	16500	1000-7000	0.6	13	0.3	
	MTHF	77						21.5

Tabelle 3

Aus magnetischen Messungen ermittelte Parameter der Reduktionsprodukte des Monomethinoxonols (II).

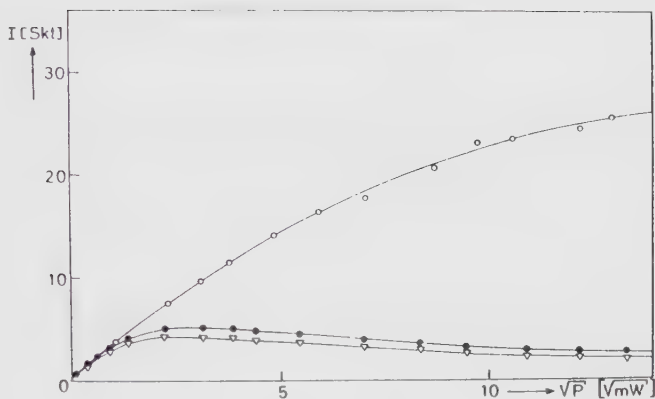


Abb. 28

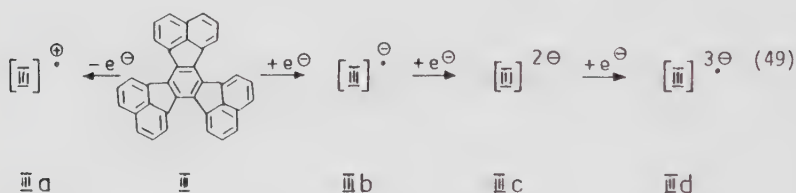
Die Abhängigkeit der ESR-Signalintensität von der Wurzel der Mikrowellenleistung bei 298 K.

- $\bullet$: Meßpunkte für den Komplex (IIId) in MTHF.
- $\circ$: Meßpunkte für monomeres (IIb) in Acetonitril /66/.
- Δ : Meßpunkte für Tri-p-biphenyl-methyl.

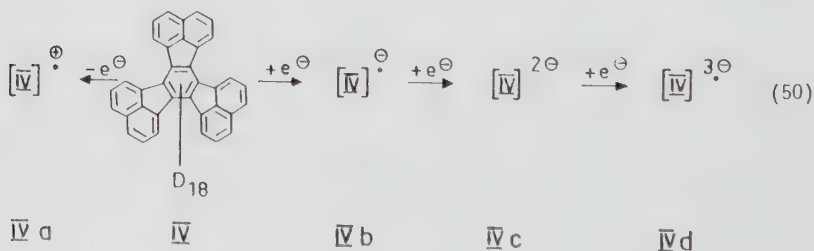
5. Untersuchungen am Decacyclin-System

5.1. Einführung

Decacyclin (III) ist ein nicht alternierender aromatischer Kohlenwasserstoff. Er ist bis zum Trianon(IIIId) reduzierbar.



Wegen seiner dreizähligen Symmetrie und der dadurch möglichen Orbital-entartung war Decacyclin und sein Radikalanion Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Sie wurden hauptsächlich von Hoijtink und Mitarbeitern durchgeführt /68, 69, 70/. Wir haben diese Untersuchungen auf das Decacyclin-d₁₈ (IV) und dessen Anionen ausgedehnt, da deuterierte Substanzen im allgemeinen höhere Quantenausbeuten und längere Lebens-dauern der Phosphoreszenz zeigen /39/.



5.2. Der Kohlenwasserstoff

5.2.1. Reinigung und Perdeuterierung

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir Decacyclin der Firma Aldrich. Mit einem Gehalt von 98% an (III) ist es jedoch zu wenig rein. Besonders eine nicht näher identifizierte Verunreinigung, die eine intensive Phosphoreszenz der Lebensdauer $\tau > 500$ ms zeigte, machte das Produkt für optische Untersuchungen ungeeignet. Es gelang zwar, diese Verunreinigung durch Sublimation im Hochvakuum zu entfernen, die hohe Sublimationstemperatur von mehr als 250°C zersetzte zu geringem Teil jedoch auch das Decacyclin. Hochaufgelöste Fluoreszenzspektren konnten daher nach zweimaliger Sublimation von (III) nicht mehr erhalten werden.

Um diese Zersetzung zu vermeiden, reinigten wir das Decacyclin über dessen π -Komplex mit Pikrinsäure /71/. Fünfmaliges Wiederholen der Reinigungsprozedur, die im experimentellen Teil ausführlich beschrieben ist, führt zu sehr reinem Decacyclin.

Seine Charakterisierung erwies sich als schwierig, da die üblichen Verfahren keine Unterschiede zwischen gereinigter und Ausgangssubstanz aufzeigten. Sowohl die C-H-Analyse als auch Elektronenspektren lieferten innerhalb der Fehlergrenzen identische Ergebnisse.

Erst Massenspektren zeigten signifikante Unterschiede. Der Hauptpeak des ionisierten Decacyclins liegt bei der Massenzahl $MZ = 450$.

Interessant sind die Peaks bei $MZ = 451$ und 452 ; ihre relative Intensität entspricht den theoretischen Erwartungen für ein- oder zweifach ^{13}C -substituiertes Decacyclin. Alle Peaks im Bereich $100 < MZ \leq 450$ konnten als mit großer Wahrscheinlichkeit zum Decacyclin gehörig identifiziert werden. Signale bei den Massenzahlen $MZ = 332$ bis 334 , die sich durch Fragmentierung von (III) nicht erklären lassen, waren nur vor der Reinigung erkennbar.

Das Perdeutero-Decacyclin (IV) wurde mit einem Überschuß an Benzol- d_6 mit Äthylaluminiumdichlorid als Katalysator dargestellt /72/ und wie oben beschrieben über den Pikratkomplex gereinigt. Das Massenspektrum ergab einen Deuterierungsgrad von ca 80%.

5.2.2. Optische Untersuchungen

5.2.2.1. Absorption

Abb. 29 zeigt das Elektronenspektrum des gereinigten Decacyclins bei Raumtemperatur. Das Spektrum der deuterierten Substanz ist mit dem der Abb. 29 identisch. Im beobachteten Gebiet überlagern sich mehrere Elektronenübergänge; eine Schwingungsstruktur ist nicht zu erkennen. In Tab. 4 sind die langwelligen Übergänge, ihre Extinktionskoeffizienten sowie die Ergebnisse von "Molecules in Molecules" - Berechnungen für (III) nach /70/ eingetragen.

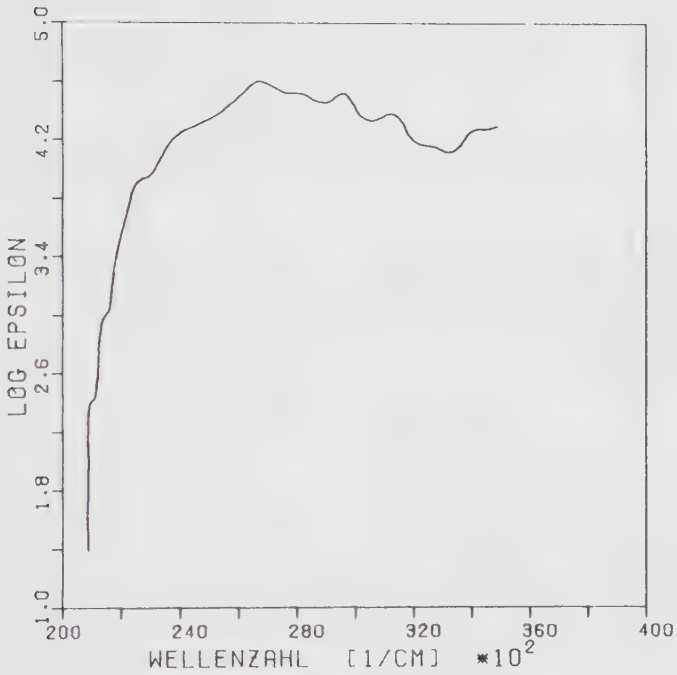


Abb. 29

Elektronenspektrum des Decacyclins bei 296 K. Lösungsmittel: MTHF,
Konzentration $c = 7.0 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Energie des Elektronenübergangs [cm ⁻¹]	Extinktions- koeffizient [l/(mol cm)]	berechnete Übergangsenergie [cm ⁻¹]
21400	980	20000
22550	8750	22900
26400	38500	26500

Tabelle 4

Beobachtete und nach /70/ berechnete Energien der langwelligen Elektronenübergänge des Decacyclins und zugehörige Extinktionskoeffizienten.

5.2.2.2. Fluoreszenz

Aromatische Kohlenwasserstoffe lumineszieren normalerweise stark. Dabei nimmt die relative Intensität der Phosphoreszenz mit der Größe des Systems ab /39/. Verantwortlich dafür sind Gerüstschwingungen, die in großen Systemen die strahlungslose Desaktivierung des Triplettzustandes begünstigen. Beim Decacyclin wird tatsächlich eine starke Fluoreszenz und eine nur schwache Phosphoreszenz beobachtet.

Abb. 30 zeigt das Fluoreszenzspektrum von (III) in MTHF bei 1.3 K. Obwohl die verwendete Apparatur noch Linien mit weniger als 50 cm⁻¹ Abstand auflöst, ist nur wenig Struktur erkennbar. Entsprechendes gilt auch für das Spektrum des deuterierten Decacyclins.

In glasartig erstarrenden Lösungsmitteln sind die gelösten Moleküle statistisch verteilt. Unterschiedliche Orientierungen der Substanz relativ zum Lösungsmittel verändern die Solvation. Daraus resultieren geringe Unterschiede in den Absorptions- und Emissionsenergien. Man beobachtet dann inhomogen verbreiterte Linien.

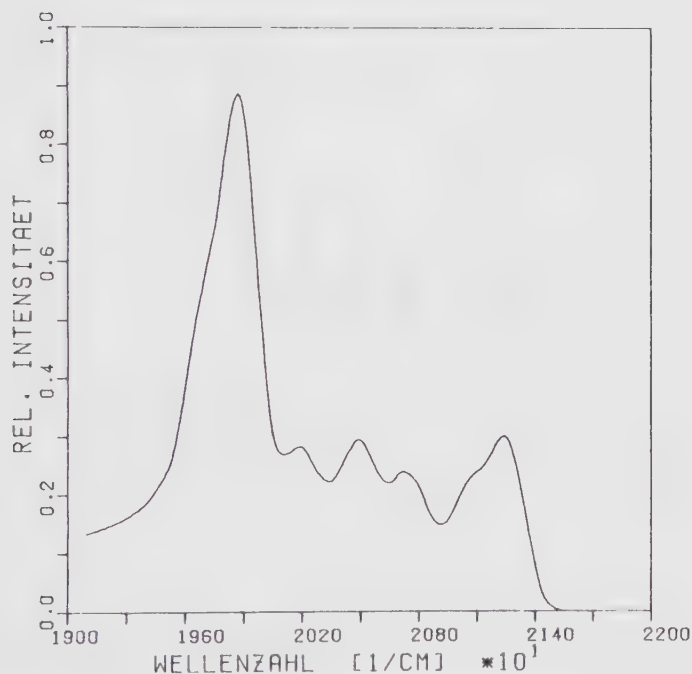


Abb. 30

Fluoreszenzspektrum des Decacyclins bei 1.3 K. Lösungsmittel: MTHF, Konzentration $c = 5.0 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Unterhalb von $\tilde{\nu} = 19000 \text{ cm}^{-1}$ ist das Spektrum unstrukturiert.

Durch Verwendung spezieller Lösungsmittel wurde daraufhin versucht, die Linienbreite zu reduzieren. Dies war besonders wichtig im Hinblick auf die ODMR-Untersuchungen, die durch schmale Phosphoreszenzlinien sehr erleichtert werden.

1952 berichteten Shpol'skii et al. erstmals über hochaufgelöste Spektren aromatischer Kohlenwasserstoffe in eingefrorenen n-Alkanen /73, 74/. Dieser sogenannte "Shpol'skii-Effekt" beruht auf dem geordneten Einbau der Gastmoleküle an definierte Stellen der kristallinen Matrix des Lösungsmittels. So besitzen alle Moleküle des Substrates eine energetisch gleichwertige Umgebung.

Wir haben versucht, hochaufgelöste Spektren von (III) in n-Alkanen zu erhalten. Leider ist das Lösevermögen dieser Kohlenwasserstoffe für Decacyclin sehr gering. Daher scheiterten Versuche, n-Hexan und n-Decan als Shpol'skii-Matrizen zu verwenden. Erst Tetrahydrofuran (THF) brachte den gewünschten Erfolg. Da in diesem cyclischen Äther schon geringste Mengen an Wasser oder Sauerstoff den Shpol'skii-Effekt unterdrücken, wurde das nur schwierig wasserfrei zu erhaltende THF erstmals 1976 als Matrix für hochaufgelöste Spektren beschrieben /75/.

Abb. 31 zeigt das Fluoreszenzspektrum von (III) in THF bei 1.3 K. Der Unterschied zum Spektrum der Abb. 30 ist signifikant. Die Linienbreiten sind kleiner als 10 cm^{-1} .

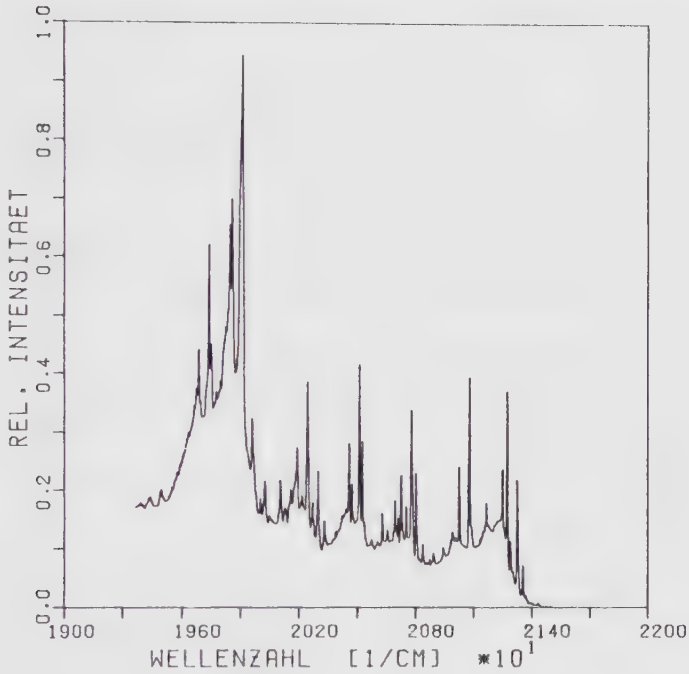


Abb. 31

Fluoreszenzspektren des Decacyclins bei 1.3 K. Lösungsmittel: THF, Konzentration $c = 4.0 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Wie bei der Diskussion des Jablonski-Termschemas bereits ausgeführt, erfolgt die Fluoreszenz aus dem ersten angeregten Elektronenzustand S_1 in die Schwingungsniveaus des Elektronengrundzustandes S_0 . Die

Energien der Übergänge gehorchen daher folgender Gesetzmäßigkeit:

$$\tilde{\nu} = (\tilde{\nu}_{0-0} - \tilde{\nu}') \quad (51)$$

Es bedeuten $\tilde{\nu}_{0-0}$ die Energie des Schwingungsgrundzustandes von S_1 und $\tilde{\nu}'$ die Energien der Schwingungsterme des Elektronengrundzustandes.

Aus der Lage der Fluoreszenzlinien läßt sich mit Hilfe der Formel (51) das Schwingungstermschema des S_0 -Zustandes konstruieren /76/. Eine Besonderheit im Spektrum von (III) erschwert diese Analyse jedoch : Alle beobachtbaren Linien liegen als Dubletts vor. Wir führen dies darauf zurück, daß Decacyclin in THF in zwei diskreten Mikroorientierungen (sites) vorliegt. Der Energieunterschied für Moleküle in beiden Lagen beträgt 50 cm^{-1} .

	Lösungs- mittel	0-0-Über- gang [cm^{-1}]	Banden- progressi- onen [cm^{-1}]	intensivster Übergang [cm^{-1}]
Decacyclin	MTHF THF	21320 (site 1) 21270 (site 2)	{ 540 570 540 570	19900
				19910
				19860
Decacyclin -d ₁₈	MTHF THF	21350 (site 1) 21300 (site 2)		19900
				19940
				19900

Tabelle 5: Parameter der Fluoreszenzspektren des Decacyclins und des Perdeutero-Decacyclins bei 1.3 K.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Fluoreszenzspektrenanalyse wiedergegeben. Die o-o-Übergänge liegen bei $\tilde{\nu}_{0-0}^1 = 21320 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{0-0}^2 = 21270 \text{ cm}^{-1}$. Sie sind in Molekülen mit D_{3h} -Symmetrie normalerweise verboten. Aus der endlichen Intensität beim Decacyclin schließen wir auf eine Symmetrierniedrigung infolge des Jahn-Teller-Effektes /34, 77, 78/. Auf den o-o- und den dazu um 250 cm^{-1} verschobenen Übergängen bauen sich zwei Serien von Schwingungsbanden auf. Die Bandenabstände von $\tilde{\nu}_1 = 540 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2 = 570 \text{ cm}^{-1}$ weisen auf Schwingungen des Kohlenstoffgerüsts hin.

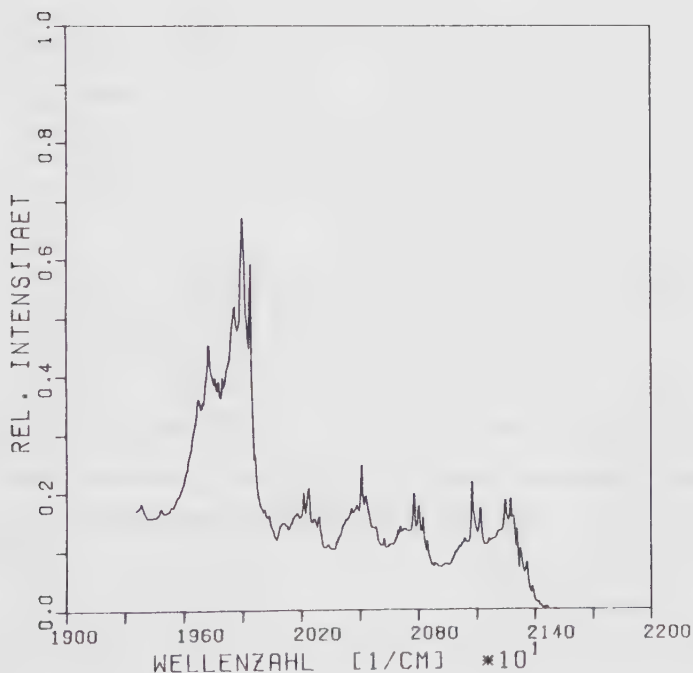


Abb. 32

Fluoreszenzspektrum des Perdeutero-Decacyclins bei 1.3 K. Lösungsmittel: THF, Konzentration $c = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

Das Fluoreszenzspektrum des Perdeutero-Decacyclins ist in Abb. 32 wiedergegeben. Es zeigt eine schwächer ausgeprägte Linienstruktur. Der o-o-Übergang ist gegenüber (III) um 30 cm^{-1} kurzwellig verschoben und weniger intensiv. Da die unterhalb von 1000 cm^{-1} auftretenden Gerüstschwingungen durch Deuterierung praktisch nicht beeinflusst werden, ist die Schwingungsfineinstruktur der Fluoreszenz von (IV) praktisch mit der von (III) identisch.

5.2.2.3. Phosphoreszenz

Die Phosphoreszenz läßt sich mit Hilfe eines schnell rotierenden Lichtstrahlzerhackers von der Fluoreszenz abtrennen. In Abb. 33 ist das Phosphoreszenzspektrum von (III) in THF bei 1.3 K wiedergegeben. Man erkennt zwei ausgeprägte Maxima mit nicht aufgelöster Schwingungsstruktur. Die Linienbreite beträgt mindestens 100 cm^{-1} und ist unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel.

Das Phosphoreszenzspektrum von (IV) ist gegenüber dem von (III) um ca. 70 cm^{-1} zu kürzeren Wellenlängen verschoben, stimmt aber in der Form mit diesem überein. Die Intensitätsverhältnisse Phosphoreszenz/Fluoreszenz entsprechen den theoretischen Erwartungen: Normiert man die integrale Fluoreszenzintensität jeweils auf eins, so ergibt sich für die Phosphoreszenz nach der Deuterierung eine Intensitätssteigerung um den Faktor vier.

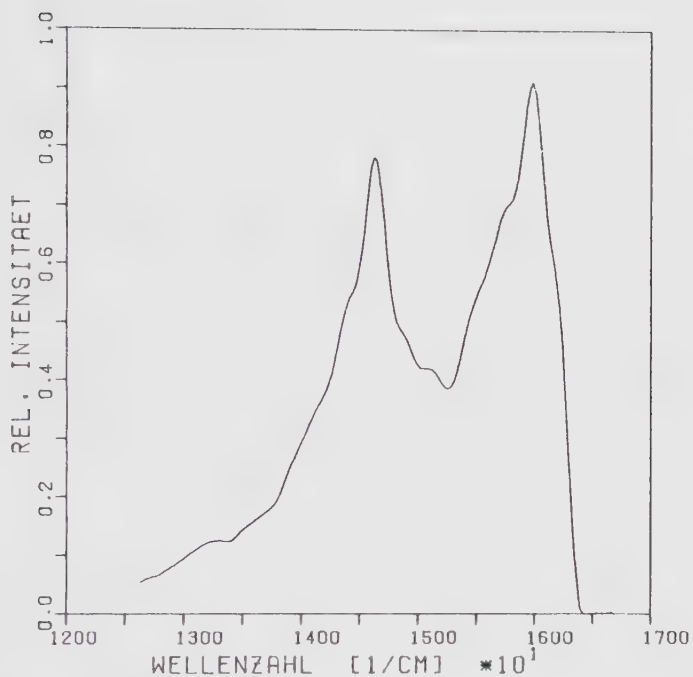


Abb. 33

Phosphoreszenzspektrum des Decacyclins bei 1.3 K. Lösungsmittel: THF, Konzentration $c = 4.0 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Die Verwendung eines Photomultipliers mit linearer Kennlinie erübrigt Empfindlichkeitskorrekturen im langwelligeren Bereich des Spektrums.

Ebenso verlängern sich die Triplettlebensdauern von (IV) gegenüber (III). Wie beim Monomethinoxonol (II) konnten dabei in THF ein nicht-exponentieller Abfall der Phosphoreszenzintensität nach Abschalten des Erregerlichtes festgestellt werden.

Die gemessenen Lebensdauern sind in Tabelle 6 für (III) und (IV) gegenübergestellt. Sie wurden wie oben beschrieben mit Hilfe eines least-square-fit-Programms bestimmt. Die relativen Phosphoreszenzintensitäten der Triplettelniveaus sind ebenfalls angegeben.

In MTHF wird wegen der schnellen Spin-Gitter-Relaxation (SLR) in organischen Gläsern nur eine einzige mittlere Zerfallskonstante $k = 1/\tau$ beobachtet. Sie steht mit den Zerfallskonstanten k_i der einzelnen Triplettelniveaus in folgendem Zusammenhang

$$k = (1/n) \sum_{i=1}^n k_i \quad (52)$$

$$k_i = 1/\tau_i$$

Setzt man in Gleichung (52) die in THF ermittelten individuellen Zerfallskonstanten ein, dann ergibt sich ein Mittelwert, der nicht mit dem experimentellen MTHF-Wert übereinstimmt. Wir schließen daraus, daß man auch in THF wegen der SLR keine isolierten Nullfeldzustände mehr beobachtet und somit auch keine "echten" Individual-Zerfallskonstanten mißt.

Vergleichend läßt sich über die Phosphoreszenz von (III) und (IV) folgendes sagen: Die mittlere Lebensdauer der Gesamtposphoreszenz und die Lebensdauern einzelner Phosphoreszenzniveaus steigen bei Deuterierung

stark an. Entsprechendes gilt auch für das Verhältnis der Phosphoreszenzintensität aus diesen Niveaus. Beide Effekte erleichtern den magnetischen Nachweis des angeregten Tripletzustandes mit ESR- und ODMR-Spektroskopie. Dies sollte in entsprechender Weise auch für den Quartettzustand vom Radikalanion des Perdeutero-Decacyclins gelten.

	Lösungs- mittel	Phosph.- überg. [cm ⁻¹]	relat. Gesamt- phosph.- intens.	Phosph.- lebens- dauer [ms]	relat. Phosph.- intens.der Einzel- niveaus
Decacyclin	MTHF	15970	1	157	1 1.5
		14620			
	THF	15970		197 64	
		14620			
Decacyclin -d ₁₈	MTHF	15900	4	344	1 3
		14550			
	THF	15900		520 140	
		14550			

Tabelle 6

Parameter der Phosphoreszenzspektren des Decacyclins und des Perdeutero-Decacyclins bei 1.3 K.

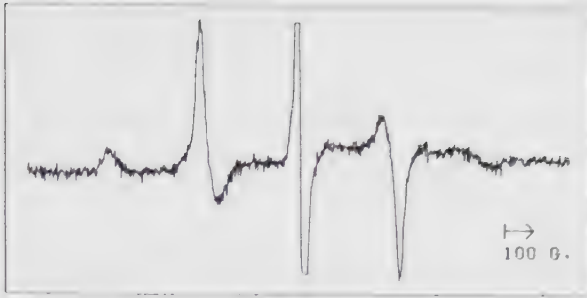
5.2.3. Magnetische Untersuchungen

5.2.3.1. ESR

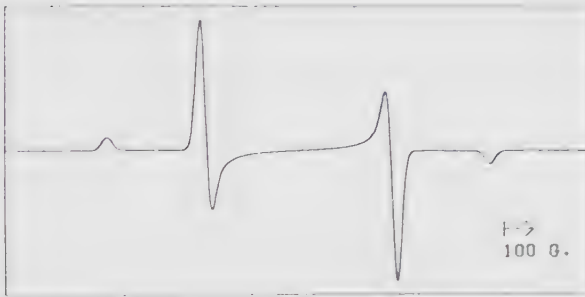
Da die ESR-Signalintensität optisch angeregter Systeme proportional zur Stationärkonzentration der angeregten Moleküle ist, erwartet man bei kurzen Phosphoreszenz-Lebensdauern nur schwache ESR-Signale. Experimentell ließ sich beim Triplettzustand des Decacyclins daher zunächst nur der $\Delta M_S = 2$ -Übergang beobachten. Erst die Spektrenakkumulation mit Hilfe eines CAT ergab nach 20 maligem Aufsummieren das in Abb. 34a wiedergegebene Spektrum. Abb. 34b zeigt die Simulation mit dem Nullfeldparameter $D = 651$ G und der Linienbreite $HB = 40$ G (Gauss'sche Linienform).

Der Nullfeldparameter E ist dem Spektrum nicht zu entnehmen. Sein Betrag ist bei annähernd axialsymmetrischen Systemen sehr klein. Die erwarteten Signale gehen daher in der Linienbreite der beobachteten Übergänge unter.

Deuterium-Substitution hat praktisch keinen Einfluß auf die π -Elektronenverteilung. Daher zeigt das Spektrum von optisch angeregtem (IV) keine Änderung des Nullfeldparameters gegenüber (III) an. Dagegen beobachtet man eine 50%ige Reduktion der Linienbreite. Dieser Befund entspricht den Erwartungen, da die Linienbreite zum Teil von nicht aufgelöster Hyperfeinstruktur herrührt. Bei Deuteriumsubstitution werden diese Beiträge um den Faktor $a_H/a_D = 6.5$ verkleinert.



a



b

Abb. 34

a) Experimentelles ESR-Spektrum des optisch angeregten Tetracyclins bei 77 K. Lösungsmittel: MTHF.

Das Mittelsignal stammt von einem nicht identifizierten Radikal her, das aus (III) oder dem Lösungsmittel photochemisch erzeugt wurde.

b) Simulation des experimentellen Spektrums. Nullfeldparameter

$D = 651$ G, Halbwertsbreite der Gausskurve $H_B = 40$ G.

Aus der Abklingkurve des $\Delta M_S = 2$ -Signals nach Abschalten des Erregerlichtes ließ sich die Lebensdauer der Phosphoreszenz bestimmen. Sie stimmt mit den optisch ermittelten Werten befriedigend überein.

5.2.3.2. ODMR

Zur exakten Bestimmung der Nullfeldparameter D und E wurde die magnetische Resonanz im Nullfeld optisch nachgewiesen. Beim Decacyclin haben wir drei Übergänge bei 1.91, 1.98 und 0.075 GHz beobachtet. Für das Perdeutero-Decacyclin ergab sich die Frequenz des dritten Übergangs zu 0.064 GHz. Seine Existenz zeigt an, daß im untersuchten

	Methode	Lösungs- mittel	Temp. [K]	Nullfeld- parameter		Lebensdauer des T_1 -Zustan- des [ms]
				D [G]	E [G]	
Decacyclin	ESR	MTHF	77	651	-	160
	ODMR	THF	1.3	695	13.4	
Decacyclin -d ₁₈	ESR	MTHF	77	651	-	270
	ODMR	THF	1.3	693	11.4	

Tabelle 7

Magnetische Parameter der Triplettzustände von Decacyclin und Perdeutero-Decacyclin.

System $E \neq 0$ ist. Dieses bedeutet, daß die Symmetrien von (III) und (IV) im Triplettzustand nicht mehr exakt der Gruppe D_{3h} entsprechen.

Die aus den magnetischen Experimenten ermittelten Parameter für (III) und (IV) sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

5.2.4. Elektrochemische Untersuchungen

Um Hinweise auf die Eigenschaften der Ionen des Decacyclins zu erhalten, haben wir elektrochemische Untersuchungen durchgeführt.

Abb. 35 zeigt die DC-Voltammogramme. Die beobachteten Elektronen-

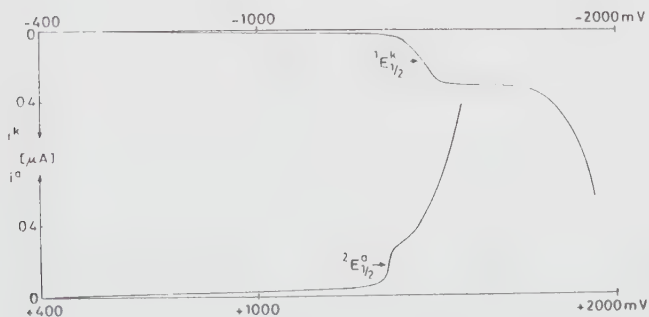


Abb. 35

DC-Voltammogramme des Decacyclins in Benzonitril bei 295 K. Gegenelektrode: Ag/AgCl. Leitsalz: TBAP, Konzentration $c = 2.2 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

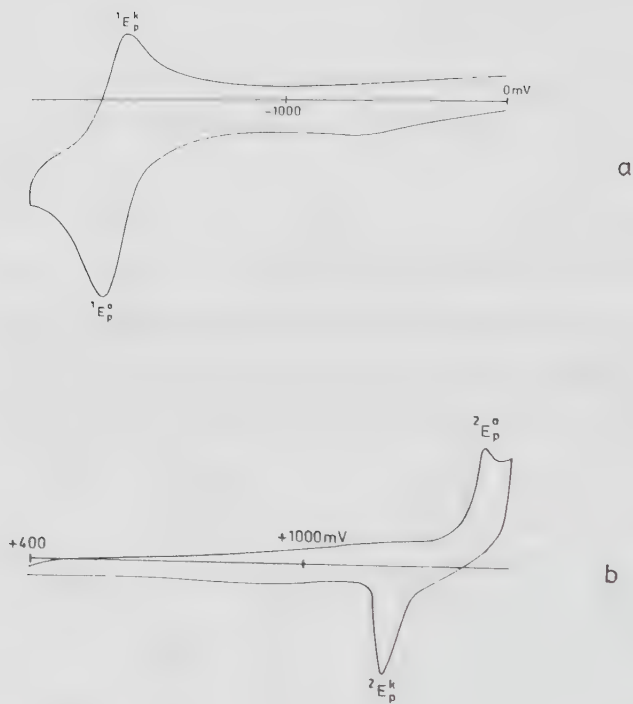


Abb. 36

CV-Voltammogramme des Decacyclins in Benzonitril bei 295 K.

Gegenelektrode: Ag/AgCl, Leitsalz: TBAP, Konzentration $c =$

$2.2 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

a) kathodisches CV-Voltammogramm

b) anodisches CV-Voltammogramm

übergänge sind auf die Bildungs des Kations (IIIa) und des Anions (IIIb) zurückzuführen. Cyclische Voltammogramme zeigen an, ob der Elektronenübergang reversibel erfolgt. Die Differenz der Spitzenpotentiale E_p^a und E_p^k sollte in diesem Fall $\Delta E_p = 59 \text{ mV}$ betragen /79/. Aus Abb. 36a und b ist zu entnehmen, daß die Oxidation von (III) ($\Delta E_p = 200 \text{ mV}$) im Gegensatz zur Reduktion ($\Delta E_p = 60 \text{ mV}$) nicht reversibel verläuft.

Dieses Ergebnis war ein Grund dafür, auf die weitere Untersuchung von (IIIa) zu verzichten. Außerdem liegen für das Radikalkation keine Berechnungen über die Lage des Quartett-Dublett-Überganges vor. Da Decacyclin zu den nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen gehört, ist auch das Pairing-Theorem nicht gültig. Es hätte andernfalls gestattet, die berechneten Eigenschaften des Anions auf das Kation zu übertragen.

Das Di- und Trianion lassen sich elektrochemisch wegen der Reduktion des Benzonitrils bei -2000 mV nicht erzeugen.

5.2.5. Die chemische Reduktion

Präparativ wurden die Anionen von (I) in abgeschlossenen Apparaturen dargestellt. Es gibt Hinweise /80/, daß bereits geringste Spuren acider Protonen mit dem Radikalanion (IIIb) eine protonierte Spezies bilden. Um daher auch kleinste Mengen von Säuren und Wasser aus Quarz und Glas zu entfernen, wurde die Apparatur mit einer Lösung von

Anthracen-Radikalanion in THF gespült. Das zu untersuchende Decacyclin befand sich während des Spülvorgangs in einem abgetrennten Teil der Apparatur. Die näheren Einzelheiten sind im experimentellen Teil beschrieben.

Die Umsetzung des Decacyclins mit metallischem Natrium oder Kalium erzeugte dann die Radikationen. Genaue Reaktionsdauern lassen sich nicht angeben, da die Umsetzungsgeschwindigkeit stark von der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls abhängt.

Für Absorptionsmessungen wurde nur Natrium als Reduktionsmittel verwendet, da Kalium Radikationen stark an seiner Oberfläche absorbiert. Dies erschwert die Bestimmung von Extinktionskoeffizienten. Da das Natriumion andererseits zur Ionenpaarbildung neigt, wurde für Emissionsmessungen auch Kalium als Reduktionsmittel verwendet.

5.3. Das Dianion

Wirkt Alkalimetall länger als durchschnittlich 30 s auf Decacyclin ein, so läuft die Reduktion über die Stufe des Radikalanions hinaus bis zum Dianion (IIIc) weiter. Es zeigt bei Raumtemperatur nur ein unstrukturiertes breites ESR-Signal. Bei 77 K beobachtet man das Spektrum eines Triplettzustands, der eindeutig dem Dianion (IIIc) zuzuordnen ist (Abb. 37). Eine Analyse der Feinstruktur ergibt $D = 230 \text{ G}$ und $E < 3 \text{ G}$ in guter Übereinstimmung mit der Literatur (69).

Der tiefliegende Triplettzustand des Dianions ist ein starker Hinweis auf einen orbitalentarteten Dublettzustand des zugehörigen Radikations. Da in dem von uns untersuchten Temperaturintervall keine signifikante Änderung der ESR-Absorption festzustellen war, ist ungeklärt, ob (IIIc) einen Triplettgrundzustand besitzt.

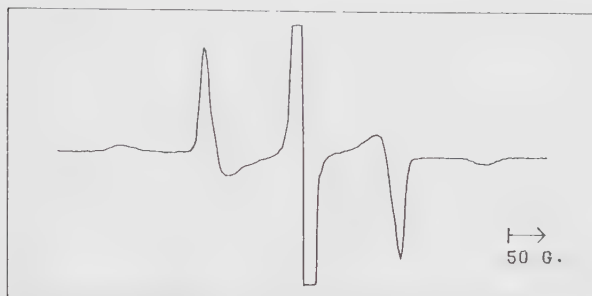


Abb. 37

ESR-Spektrum des Decacyclin-Dianions bei 77 K in MTHF.

5.4. Das Radikalanion

5.4.1. Darstellung

Reduziert man das Decacyclin für weniger als 20 s mit Natrium oder Kalium, so entsteht das dunkelbraune, in Durchsicht rote Radikalanion (IIIb). Um die Weiterreduktion zum Dianion zu vermeiden, werden nur ca. 50% der Decacyclin-Lösung mit dem Alkalimetallspiegel in Berührung gebracht. Eventuell entstandenes Dianion komproportioniert mit überschüssigem Decacyclin zum Radikalanion.

5.4.2. Optische Untersuchungen

Absorptions- und Emissionsmessungen wurden sowohl mit natrium- als auch mit kaliumreduziertem Decacyclin durchgeführt. Die erhaltenen Spektren sind bei den von uns verwendeten Konzentrationen $c < 10^{-4}$ mol/l praktisch identisch.

5.4.2.1. Absorption

Abb. 38 gibt das Absorptionsspektrum des Decacyclin-Radikalanions bei Raumtemperatur wieder. Auffallend ist die extrem langwellige Bande bei 5000 cm^{-1} . Sie entspricht den theoretischen Voraussagen /7/, 81/ und wurde bereits früher beobachtet /80/. In Tabelle 8 sind Energien und Extinktionskoeffizienten der langwelligen Elektronenübergänge des Radikalanions zusammengestellt. Zum Vergleich sind ferner die nach dem SCF-CI-Verfahren berechneten Werte eingetragen. Wegen der schwierigen Darstellungsprozedur sind die Extinktionskoeffizienten mit einem Fehler von bis zu 25% behaftet. Dies erklärt die Differenzen aus verschiedenen Messungen.

Energie des Elektronenübergangs [cm^{-1}]	Extinktionskoeffizient [$1/(\text{mol cm})$]	Berechnung	
		Übergangsenergie [cm^{-1}]	Oszillatorstärke
5000	6200	2600	.09
16500	5500	16500	.002
		16900	.006
19000	10600	19300	.07
		19600	.02
		20400	.14
22800	23800	23100	.37
		23300	.18
		23700	.13

Tabelle 8. Beobachtete und berechnete Energien der langwelligen Elektronenübergänge des Decacyclin-Radikalanions.

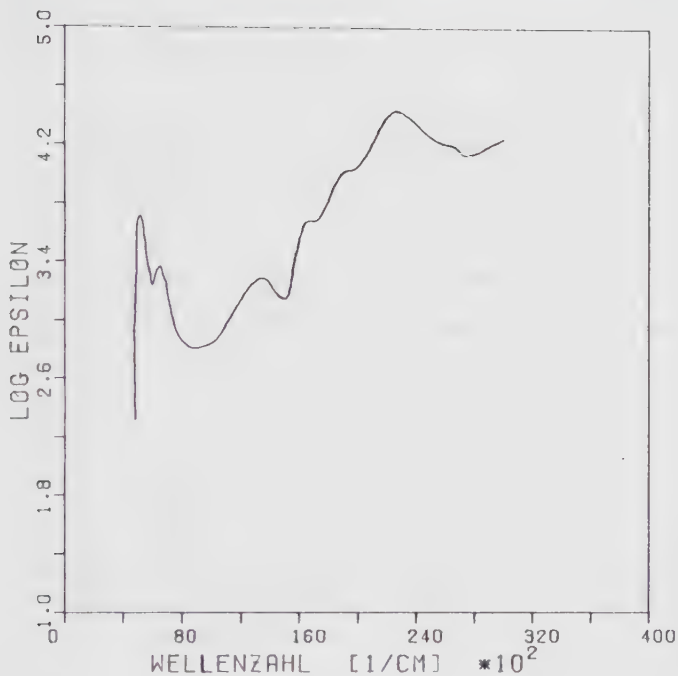


Abb. 38

Elektronenspektrum des Decacyclin-Radikalanions bei 296 K. Lösungsmittel: MTHF, Konzentration = $(0.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ mol/l, Gegenion: Natrium. Die Bande bei $\tilde{\nu} = 13400 \text{ cm}^{-1}$ rührt von protoniertem (IIIb) her.

5.4.2.2. Emission

5.4.2.2.1. Vorbemerkungen

Die experimentellen Untersuchungen der Lumineszenz des Decacyclin-Radikalanions gestalteten sich äußerst schwierig. So ist es praktisch unmöglich, (IIIb) ohne jegliche Verunreinigung darzustellen. Entweder liegt noch unumgesetztes Decacyclin vor oder aber es hat sich bereits das Dianion gebildet. Während magnetische Messungen an (IIIb) davon nicht merklich gestört werden, ist ihr Einfluß auf das Lumineszenzverhalten des Anions beträchtlich.

Nur kurz (< 10 s) mit Alkalimetall umgesetzte Proben enthalten das Ausgangsprodukt (III) als Verunreinigung. Sie lumineszieren bei optischer Anregung. Bei längeren Umsetzungsarbeiten (> 30 s) entsteht neben dem Radikalion auch das Dianion. Die entsprechenden Lösungen zeigen praktisch keine Lumineszenz mehr.

Neben dem Decacyclin und seinen Reaktionsprodukten können auch Spuren anderer Verunreinigungen durch chemische Reaktionen oder Löschprozesse die Lumineszenz verändern oder gänzlich unterdrücken. Dies gilt zwar für alle Lumineszenzmessungen, kommt aber bei geringen Quantenausbeuten und kurzen Lebensdauern besonders zum Tragen.

Hojtink ordnet die Bande bei 13400 cm^{-1} im Elektronenspektrum von (IIIb) dem protonierten Decacyclin-Radikalanion zu /80/. Es soll durch Reaktion von (IIIb) mit aciden Verbindungen entstehen, die in sehr geringer Menge vorliegen. Auch wir fanden diese Bande mit einer von

Probe zu Probe wechselnden Intensität. Sie ließ sich auch durch Spülen der verwendeten Apparatur mit Lösungen des Anthracen-Radikal-anions nicht vollständig unterdrücken. Die Bildung eines CT-Komplexes ähnlich wie beim Monomethinoxonol (II) schlossen wir aus, da die Bande mit steigender Einwaagekonzentration von (III) schwächer wird.

Bei allen Messungen ist dafür zu sorgen, daß das Decacyclin selbst nicht optisch angeregt wird, da seine Phosphoreszenz im gleichen Bereich liegt wie die vom Radikalanion erwartete. Die Proben wurden daher mit Quecksilberhochdrucklampen unterhalb von 18500 cm^{-1} angeregt. Zusätzlich wurden noch Monochromator und Filterkombinationen verwendet, um die Anregung des Decacyclins zu verhindern. Die optische Anregung durch Laser wurde immer unterhalb von 19500 cm^{-1} vorgenommen. Diese Anregungsenergien stellen außerdem sicher, daß (IIIb) nicht durch Photolyse gebleicht wird.

5.4.2.2. Messungen der Emission

Trotz der eben erwähnten Schwierigkeiten gelang die Aufnahme von Lumineszenzspektren. Abb 39. zeigt das Lumineszenzspektrum von (IIIb) in MTHF bei 77 K. Man erkennt zwei Banden bei 14400 cm^{-1} und 15300 cm^{-1} . Die verwendete Apparatur macht eine Unterscheidung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz leider nicht möglich. In Übereinstimmung mit Hoijsink /80/ ordnen wir die längerwellige Bande der Phosphoreszenz, die intensivere der Fluoreszenz von (IIIb) zu. Wegen der geringen optischen

Empfindlichkeit der Apparatur konnte die Lumineszenz nur mit Hilfe eines Photonenzählers und Akkumulationszeiten von 100 s und mehr pro Stützstelle detektiert werden.

Das Signal-Rauschverhältnis der Spektren betrug trotzdem durchschnittlich nur zehn.

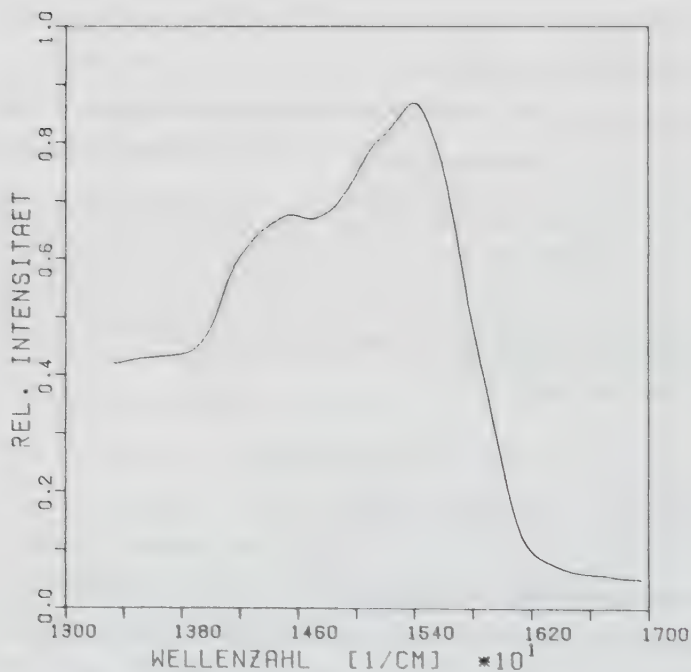


Abb. 39

Lumineszenzspektren des Decacyclin-Radikalanions bei 77 K. Lösungsmittel: MTHF, Konzentration $c = (0.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ mol/l, Gegenion: Kalium.

Die spektrale Auflösung ist im glasartig erstarrenden MTHF erwartungsgemäß schlecht. Um bessere Spektren zu erhalten, haben wir verschiedene Lösungsmittel eingesetzt. Die besten Ergebnisse erhielten wir wiederum in THF. Die entsprechenden Lumineszenzmessungen wurden mit einer Apparatur des Physikalischen Instituts der Universität Stuttgart durchgeführt. Sie ermöglicht eine höhere spektrale Auflösung bei gleichzeitig gesteigerter Nachweisempfindlichkeit. Abb. 40 zeigt das in THF aufgenommene Emissionsspektrum von (IIIb) bei 4.2 K.

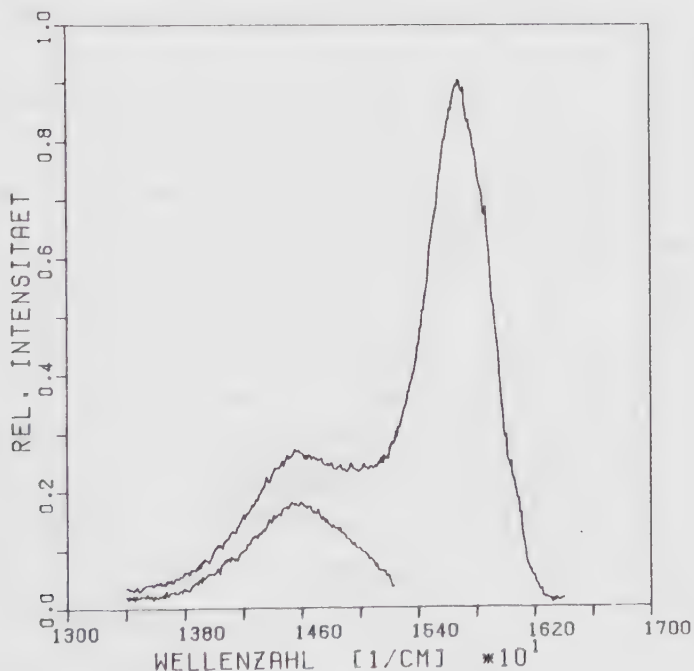


Abb. 40

Lumineszenzspektren des Decacyclin-Radikalanions bei 4.2 K. Lösungsmittel:

THF, Konzentration $c = (0.5 \pm 0.15) \cdot 10^{-4}$ mol/l. Gegenion: Natrium.

L: Gesamtumineszenz,

P: Phosphoreszenz.

Die beiden Emissionsbanden liegen bei 14580 cm^{-1} und 15650 cm^{-1} . Die Zuordnung der längerwelligen Bande zur Phosphoreszenz ließ sich hier beweisen. Die Phosphoreszenz konnte mit einem schnellen Lichtstrahlzerhacker von der Fluoreszenz abgetrennt werden. Das resultierende Phosphoreszenzspektrum ist ebenfalls in Abb. 40 wiedergegeben. Die Abhängigkeit der Phosphoreszenzintensität von der Umdrehungsgeschwindigkeit des Zerhackers lieferte zwei Schranken für die Phosphoreszenzlebensdauer τ , nämlich $1\text{ ms} < \tau < 5\text{ ms}$.

Die Lumineszenzspektren des perdeutერიerten Decacyclins wurden mit einer Apparatur des Max-Planck-Instituts in Heidelberg gemessen. Das in THF bei 1.3 K erhaltene Spektrum ist in Abb. 41 wiedergegeben. Es zeigt wie erwartet eine relativ zur Fluoreszenz gesteigerte Phosphoreszenz. Die Lebensdauer des phosphoreszierenden Zustands wurde mit einem schnell registrierenden Oszillographen zu $5\text{ ms} < \tau < 10\text{ ms}$ bestimmt.

In den Abb. 40 und 41 entsprechen die tatsächlichen relativen Intensitäten nicht den in den Zeichnungen wiedergegebenen. Infolge starker Nulllinien-Drift sind auch die tatsächlichen Signal-Rausch-Verhältnisse ungünstiger, als aus der Zeichnung zu entnehmen ist.

Die Ergebnisse der Lumineszenzmessungen sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

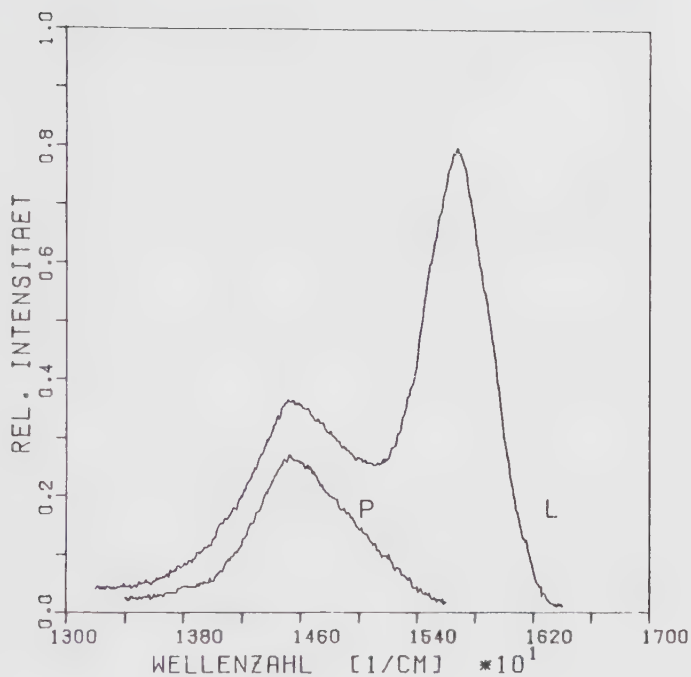


Abb. 41

Lumineszenzspektren des perdeuterierten Decacyclin-Radikalanions bei 1.3 K. Lösungsmittel: THF, Konzentration $c = (0.4 \pm 0.15) \cdot 10^{-4}$ mol/l, Gegenion: Kalium.

L: Gesamtlumineszenz

P: Phosphoreszenz

	Lösungs- mittel	Temp. [K]	Fluoresz.- übergang [cm ⁻¹]	Phosph.- übergang [cm ⁻¹]	Lebens- dauer τ (Phos.) [ms]
(IIIb)	MTHF	77	15300	14400	
	THF	4.2	15650	14580	$1 < \tau < 5$
(IVb)	THF	1.3	15700	14550	$5 < \tau < 10$

Tabelle 9

Parameter der Lumineszenzspektren des Decacyclin- und des Perdeutero-Decacyclin-Radikalanions.

5.4.3. Magnetische Untersuchungen

5.4.3.1. ESR

Das ESR-Spektrum des Radikals zeigt wegen der Entartung des Dublett-Grundzustandes eine nur wenig ausgeprägte Hyperfeinstruktur. Es ist in Abb. 42 wiedergegeben und konnte mit sechs Protonenkopplungen von je 1.5 G und zwölf von je 1.63 G simuliert werden. Der Simulation, die ebenfalls in Abb. 42 eingezeichnet ist, liegt die Gauss'sche Linienform mit der Halbwertsbreite $HB = 2.0$ G zugrunde.

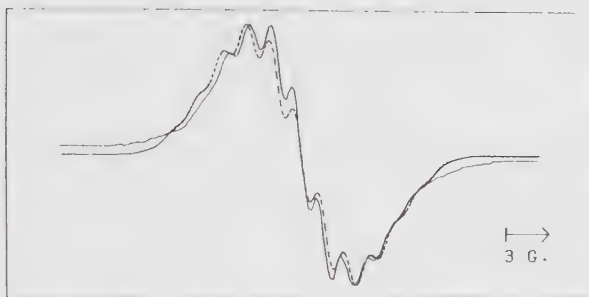


Abb. 42

Experimentelles (—) und simuliertes (---) ESR-Spektrum des Decacyclin-Radikalanions bei 296 K. Lösungsmittel: MTHF. Der Simulation lagen folgende Parameter zugrunde: 6 Protonen mit $a_H = 1.5$ G, zwölf Protonen mit $a_H = 1.63$ G, Halbwertsbreite der Gausskurve $HB = 2.0$ G.

Das ESR-Spektrum der deuterierten Verbindung entspricht den Erwartungen: Es zeigt keine aufgelöste Hyperfeinstruktur mehr und läßt sich mit um den Faktor $a_H/a_D = 6.5$ kleineren Kopplungskonstanten simulieren.

Das Sättigungsverhalten der ESR-Signale zeigt das für entartete Dublett-Zustände typische Erscheinungsbild. Die Signalintensität wächst bis zu den höchsten erreichbaren H_1 -Feldstärken stetig an (Abb. 43).

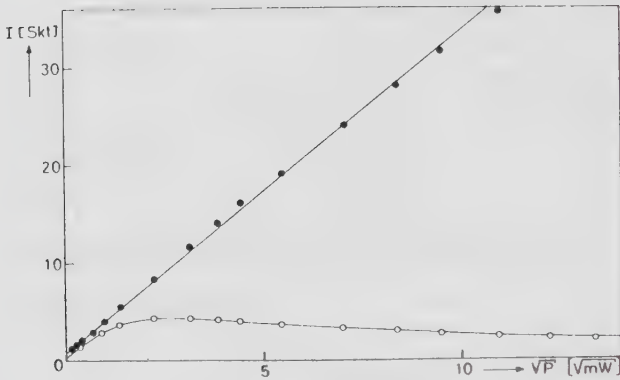


Abb. 43

Die Abhängigkeit der ESR-Signalintensität I von der Wurzel der Mikrowellenleistung P bei 296 K.

- : Meßpunkte für (IIIb) in MTHF,
- : Meßpunkte für Tri-p-biphenyl-methyl.

Der magnetische Nachweis der Quartettzustände von (IIIb) und (IV) gestattet die eindeutige Zuordnung der beobachteten Phosphoreszenz. Wir versuchten zunächst, die Multipllettzustände ESR-spektroskopisch nachzuweisen. Für die Analyse der Experimente waren folgende Überlegungen maßgebend:

Der Nullfeldparameter eines Multipllettzustandes ist vor allem von der Ausdehnung des π -Elektronensystems und seiner Ladung abhängig. Entsprechendes gilt auch für die Linienbreiten, die hauptsächlich von nichtaufgelöster Hyperfeinstruktur herrühren.

Damit läßt sich der Nullfeldparameter des Quartettzustandes von (IIb) aus den Nullfeldparametern von (III) und (IIc) zu $D \approx 450$ G abschätzen. Die Linienbreite sollte in der Größenordnung von $H_B = 40$ G liegen.

Abb. 44 zeigt das ESR-Spektrum des Quartettzustandes von (IIb), berechnet für eine statistische Verteilung der Radikale. Der Berechnung liegen Nullfeldparameter von $D = 450$ G und $E = 0$ G sowie eine Halbwertsbreite von $H_B = 40$ G (Gauss'sche Linienform) für alle Übergänge zugrunde. Man erkennt zahlreiche Signale, die über einen Bereich von 3000 G verteilt sind. Die Signale über 2000 G sind $\Delta M_S = 1$ -Übergängen zuzuordnen. Sie besitzen die größte Intensität. Bei 1600 G liegt der $\Delta M_S = 2$ -Übergang. Er ist wegen seiner großen Breite kaum zu erkennen. Dagegen tritt der scharfe $\Delta M_S = 3$ -Übergang bei 1100 G deutlich hervor. Die Existenz eines solchen Überganges ist für Quartettzustände charakteristisch /19/.

Versuche, den Quartettzustand des optisch angeregten Decacyclins und Decacyclins- d_{18} mit ESR nachzuweisen, scheiterten jedoch. Weder direkte Messungen noch computer-unterstützte Aufsummierungstechniken brachten

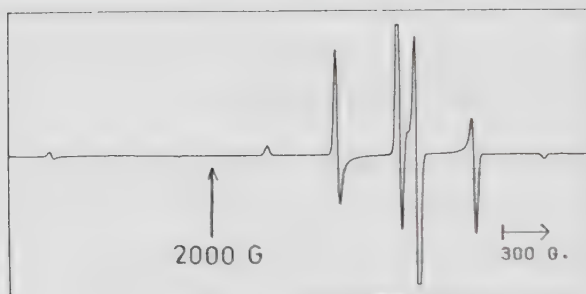


Abb. 44

Berechnetes ESR-Spektrum des Quartettzustandes von optisch angeregtem Decacyclin-Radikalanion. Nullfeldparameter $D = 450$ G, $E = 0$ G, Halbwertsbreiten aller Übergänge $H_B = 40$ G für Gausskurven.

eindeutige Ergebnisse. Wir führen dies auf die äußerst geringe Stationärkonzentration von (IIIb) und (IVb) im Quartettzustand zurück. Sie wird durch die kurze Phosphoreszenzlebensdauer bedingt.

5.4.3.2. ODMR

Die Empfindlichkeit der ODMR-Methode ist von der Lebensdauer des angeregten Zustandes nahezu unabhängig. Da das Radikalanion des Perdeutero-Decacyclins die relativ größere Phosphoreszenzintensität besitzt, wurde versucht, den Quartettzustand an diesem System nachzuweisen.

Die Phosphoreszenzintensität auch von (IIIb) ist jedoch so gering, daß ein Laser zur optischen Anregung verwendet werden mußte. Erst die Leistung von 100 mW in der Anregungslinie von 19436 cm^{-1} erbrachte das für ein ODMR-Experiment notwendige Signal-Rausch-Verhältnis. Unter diesen Bedingungen wird die Probe jedoch so stark erwärmt, daß infolge der schnellen Spin-Gitter-Relaxation praktisch keine Spinpolarisation mehr vorhanden ist. Erwartungsgemäß haben wir deshalb auch kein stationäres ODMR-Signal beobachtet. Mit einem gepulsten Laser sollte sich jedoch ein nichtstationärer ODMR-Effekt nachweisen lassen. Eine derartige Lichtquelle stand uns jedoch nicht zur Verfügung.

5.5. Zusammenfassung der Befunde

Die Radikalanionen des Decacyclins und des Perdeutero-Decacyclins besetzen nach optischer Anregung metastabile Quartettzustände. Ihre Existenz wurde durch die Quartett-Dublett-Phosphoreszenz nachgewiesen. Sie ist bei (IVb) erwartungsgemäß intensiver als bei (IIIb). Wegen der kurzen Lebensdauer und der geringen Quantenausbeute der Phosphoreszenz war ein magnetischer Nachweis des Quartettzustandes mit stationären Methoden bisher nicht möglich. Dagegen sollten nichtstationäre ESR- und ODMR-Experimente zum Erfolg führen.

6. Experimenteller Teil

6.1. Reinigungsprozeduren

6.1.1. Reinigung des Decacyclins /71/

Eine heiß gesättigte Lösung von Decacyclin in 1,2-Dibromäthan wird nach Filtrieren mit einem großen Überschuß an Pikrinsäure versetzt. Man läßt die wiederum heiß filtrierte Lösung abkühlen und nutsch den entstandenen Niederschlag des Decacyclin-Pikrat-Komplexes ab. Zur Entfernung überschüssiger Pikrinsäure wird der Niederschlag mit viel Äther gewaschen. Der Pikratkomplex wird durch Erhitzen mit 25%iger Ammoniaklösung auf 50⁰C zersetzt. Nach Filtration wird der Niederschlag mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen. Die Prozedur des Erhitzens mit NH₃-Lösung und anschließendem Waschen wird drei bis viermal wiederholt. Die Ausbeute beträgt ca 70% der Theorie. Zur Darstellung hochreinen Decacyclins wird der Pikratkomplex fünfmal nacheinander hergestellt und wie oben weiterbehandelt.

6.1.2. Reinigung der übrigen Substanzen

Das trinukleare Monomethinoxonol stand uns in reiner Form zur Verfügung. Es wurde noch einmal aus Äthanol umkristallisiert und am Hochvakuum bei 80⁰C 24 h lang getrocknet.

Vom Triphenylen stand eine durch Zonenschmelzen gereinigte Probe zur Verfügung. Sie wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

6.1.3. Reinigung der Lösungsmittel

Die Reinigung aller verwendeten Lösungsmittel erfolgte stets unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre.

Tetrahydrofuran sowie 2-Methyltetrahydrofuran wurden auf gleiche Weise gereinigt. In Umlaufapparaturen, die mit getrocknetem und sauerstoff-freiem Stickstoff gefüllt waren, wurden die Lösungsmittel über Kaliumhydroxid und dann über basischem Aluminiumoxid 2 Tage am Rückfluß gekocht. Diese Prozedur wurde anschließend mit Natrium-Kalium-Legierung fortgesetzt. Ausreichende Sauerstoff- und Wasserfreiheit war erreicht, wenn nach Zugabe von Anthracen das entstehende Radikalanion seine tiefblaue Farbe mindestens eine Stunde behielt. Dann wurden die Lösungsmittel über eine 1-Meter-Füllkörperkolonne rektifiziert und in hochvakuumfest verschließbaren Vorratsbehältern über Na-K-Legierung und Anthracen-Radikalanion aufgefangen und aufbewahrt. Während auf diese Weise gewonnenes THF mehrere Wochen haltbar war, mußte MTHF vor jedem Gebrauch neu destilliert werden.

6.1.4. Reinigung des Schutzgases

Der Stickstoff (99.99% der Firma Messer-Griesheim) wurde durch Überleiten über BTS-Katalysator (BASF) bei 120°C von Spuren Sauerstoff

befreit. In anschließenden Trockentürmen behandelten wir den Stickstoff mit konzentrierter Schwefelsäure, Ätzkali, Magnesiumperchlorat und Phosphorpentoxid.

6.2. Präparative Methoden

6.2.1. Deuterierung des Decacyclins

Die Darstellung von perdeuterierten Verbindungen mit Hilfe von Hexadeuteroenzol und Äthylaluminiumdichlorid als Katalysator ist in der Literatur beschrieben /72/. Infolge der sehr geringen Löslichkeit von Decacyclin in Benzol wurde die Vorschrift jedoch modifiziert.

40 ml Benzol- d_6 wurden mit einem Tropfen D_2O geschüttelt und abdekantiert. In einem Kolben mit Rückflußkühler, aus dem die Luft durch Stickstoff verdrängt worden war, wurden zu dem Deuteroenzol 50 mg Decacyclin und 2 ml 50%iges Äthylaluminiumdichlorid in Hexan zugegeben. Der Kolbeninhalt färbt sich grün. Das Gemisch wurde unter Rühren 3-4 Tage am Rückfluß gekocht. War nach zwei Tagen noch ungelöstes Decacyclin vorhanden, wurden nochmals einige Milliliter Benzol- d_6 hinzugefügt. Durch Eingießen des Kolbeninhaltes in 10 ml D_2O , das mit Stickstoff gesättigt war, wurde die Reaktion abgebrochen. Der Niederschlag wurde mit viel Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und anschließend über den Pikratkomplex gereinigt.

6.2.2. Darstellung der Radikationen

Die Darstellung der Radikationen erfolgte in Apparaturen, die nach Einfüllen der nötigen Substanzen an einer Hochvakuumanlage auf 10^{-4} torr evakuiert und dann abgeschmolzen wurden.

6.2.2.1. Reduktive Darstellung

Die reduktive Darstellung von Radikationen erfolgte durch Umsetzung der entsprechenden Ausgangsverbindungen mit Alkalimetallen in Anwesenheit eines geeigneten Lösungsmittels. Nach unseren Erfahrungen lösen THF und MTHF sowohl die Ausgangsverbindungen (I) bis (IV) als auch die entsprechenden Radikationen und Dianionen. Die Reaktion erfolgte in der in Abb. 45 wiedergegebenen Apparatur.

Über den Einlaß E_4 wird die zu untersuchende Substanz vorgelegt. Nach Evakuierung wird an der Abschmelzstelle A_8 abgeschmolzen. Die Substanz ist durch das vakuumfeste Zerschlagventil Z von der übrigen Apparatur getrennt. Anschließend wird die Apparatur über E_2 evakuiert und mit Stickstoff belüftet, wobei E_1 und E_3 mit Teflonstopfen verschlossen sind. Im Stickstoffgegenstrom wird anschließend bei E_1 Alkalimetall und bei E_3 eine geringe Menge Anthracen eingefüllt. Bei A_1 und A_6 wird daraufhin abgeschmolzen. Im Hochvakuum wird das Alkalimetall dann über A_2 , A_3 und A_4 bis vor die Fritte F destilliert. Bei A_2 und A_4 wird abgeschmolzen, um ein Zurückdestillieren zu verhindern. Anschließend wird Lösungsmittel über E_2 nach V_2 kondensiert und die Apparatur durch Abschmelzen bei A_5 von der Hochvakuumanlage getrennt.

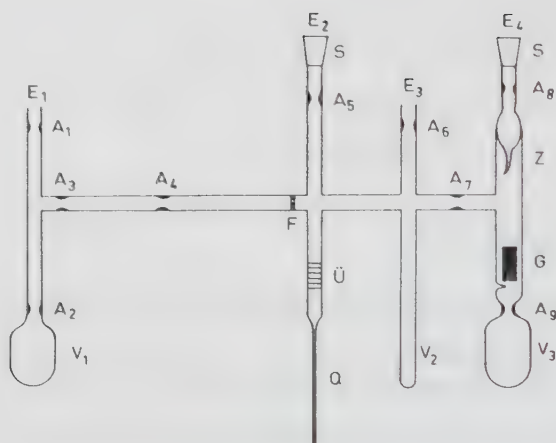


Abb. 45

Apparatur zur Darstellung von Radikationen durch Reduktion mit Alkalimetall.

E_1 : Öffnung zum Einfüllen des Alkalimetalls, E_2 : Anschluß an die Hochvakuumanlage (HV) und Einlaß für das Lösungsmittel, E_3 : Öffnung zum Einfüllen des Anthracens, E_4 : Anschluß an die HV und Einfüllöffnung für die zu untersuchende Substanz, S: Schliffe, A_1 bis A_9 : Abschmelzstellen, G: Glasstab zum Zerschlagen des Ventils Z,

V_1 : Vorratsgefäß für Alkalimetall, V_2 : Vorratsgefäß für Lösungsmittel, V_3 : Vorratsgefäß für die Spüllösung (Anthracen-Radikation), Ü: Übergangsstück Quarz-Duran, Q: Quarz-Meßröhrchen, F: Fritte.

Durch Kippen der Apparatur wird dann das Anthracen enthaltende Lösungsmittel mit dem Alkalimetallspiegel in Berührung gebracht. Das dabei entstehende Radikalanion wird benutzt, um die Glaswände von letzten Spuren Sauerstoff und Wasser zu befreien. Durch geschicktes Umfüllen und Umkondensieren kann erreicht werden, daß sich am Ende der Prozedur das die Verunreinigung enthaltende Radikalion in V_3 und das Lösungsmittel in V_2 befindet. Nach Abschmelzen bei A_9 wird das Zerschlagventil Z mit dem Glasstab G zertrümmert und der zu untersuchende Stoff gelöst. Nach Überführung der Lösung nach V_2 wird bei A_7 abgeschmolzen. Jetzt kann das interessierende Radikalion auf dem Alkalimetallspiegel hergestellt und in dem Quarzröhrchen Q untersucht werden.

Bei wenig empfindlichen Radikationen ist das Spülen mit der Lösung von Anthracen-Radikalanion entbehrlich.

6.2.2.2. Oxidative Darstellung

Radikalkationen wurden durch Oxidation der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Dabei wurde die in Abb. 46 wiedergegebene Apparatur verwendet.

Die Ausgangsverbindung wurde über E_1 , konzentrierte Schwefelsäure über E_3 eingefüllt. Nach Abschmelzen bei A_1 und A_3 wurde die Säure durch Evakuieren bei 150°C über mehrere Stunden von Sauerstoffspuren befreit. Nach Abschmelzen bei A_2 wurde in der abgetrennten Apparatur durch

Kippen die Säure mit der Substanz in V_1 in Berührung gebracht. Ca. zwölfstündiges Schütteln löste alle untersuchten Verbindungen bis zu einer Konzentration von 10^{-5} mol/l. auf. Durch die Fritte F von ungelösten Resten befreit, konnte die Lösung dann im Quarzröhrchen Q untersucht werden.

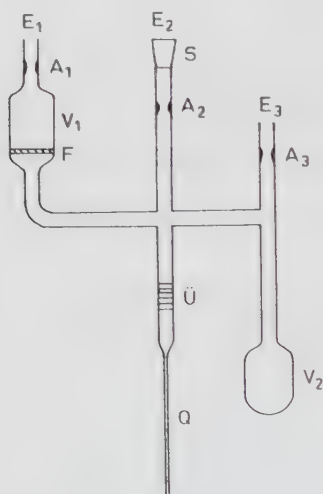


Abb. 46

Apparatur zur Darstellung von Radikalkationen durch Oxidation mit konzentrierter Schwefelsäure

E_1 : Einlaß für die zu untersuchende Substanz, E_2 : Anschluß an HV, E_3 : Einlaß für H_2SO_4 , A_1 bis A_3 : Abschmelzstellen, V_1 : Reaktionsraum, V_2 : Vorratsraum für H_2SO_4 , F: Fritte, Ü: Übergangsstück Quarz-Duran, Q: Quarzmeßröhrchen.

6.3. Physikalische Messungen

6.3.1. Elektrochemische Messungen

Alle voltammetrischen Messungen wurden in protonenfreiem Benzonitril durchgeführt, das 0.1 mol/l Tetra-n-butyl-ammoniumperchlorat (TBAP) enthielt. Als Bezugselektrode verwendeten wir eine Ag/AgCl-Elektrode in mit Tetramethylanmoniumchlorid gesättigtem Benzonitril. Die Eichung des Bezugspotentials und weitere experimentelle Einzelheiten sind /82/ zu entnehmen.

Die Strom-Spannungskurven wurden mit Hilfe folgender Geräte registriert:

Potentiostat TSI nach Wenking,

Voltage-Scan-Generator VSG 72,

Coulometer Wenking SSI 70,

alle von der Firma Bank-Elektronik.

6.3.2. Absorptionsmessungen

Sauerstoffstabile Substanzen wurden in normalen Küvetten vermessen.

Radikationen wurden in den in Abb. 45 und 46 wiedergegebenen Apparaturen dargestellt. Sie enthielten jedoch anstelle des Quarzröhrchens eine Quarzküvette.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem UV-Spektrometer DMR 21 der Firma Carl Zeiss aufgenommen. Die Spektren wurden nach Digitalisierung durch selbst entwickelte Rechenprogramme ausgewertet und gezeichnet. In den Abbildungen ist keine Korrektur der Photomultiplierempfindlichkeit vorgenommen.

6.3.3. Emissionsmessungen

Lumineszenzmessungen wurden in drei verschiedenen Apparaturen durchgeführt.

Luminszenzen bei 77 K wurden in einer in Freiburg entwickelten Apparatur vermessen /83, 84/. Die Proben wurden mit einer Xenonhochdrucklampe XBO 450 W (Osram) in der Xenonleuchte LX 501 (Zeiss) angeregt. Das Licht wurde mit einem Quarzmonochromator M 4 Q III (Zeiss) spektral zerlegt und durch Quarzlinsen auf die Probe abgebildet. Das Lumineszenzlicht wurde nach Durchtritt durch einen Leitz-Geradsichtmonochromator von dem EMI-Multiplier 9781R registriert und durch das Photonenzählsystem 5CI der Firma Ortec verstärkt. Die Spektren sind unkorrigiert wiedergegeben.

Die Lumineszenzspektren des Decacyclin-Radikalanions bei 4.2 K wurden in einer an der Universität Stuttgart entwickelten Apparatur aufgenommen. Als Anregungslichtquelle diente die gelb-grüne Linie eines Helium-Neon-Ionenlasers. Die Emission wurde mittels eines

Im-Monochromators der Firma Zeiss spektral zerlegt und mit einem Photomultiplier 6256 A der Firma EMI registriert. Die Spektren sind unkorrigiert wiedergegeben.

Die übrigen Lumineszenzmessungen wurden in der unten beschriebenen ODMR-Apparatur aufgenommen.

6.3.4. ESR-Messungen

Alle ESR-Spektren wurden mit einem E-9-EPR-Spektrometer der Firma Varian aufgenommen. Die Feldmodulation betrug 100 kHz. Zur Temperierung der Proben diente ein hier entwickeltes Regelgerät.

Bei quantitativen Messungen wurden die Flächen unter den Absorptionskurven nach zweimaliger Integration der digitalisierten ESR-Spektren bestimmt /61/. Als primärer Standard diente das 1,1'-Diphenyl-2-pikryl-hydrazyl (DPPH).

6.3.5. ODMR-Messungen

Das Blockschaltbild der verwendeten ODMR-Apparatur ist in Abb. 47 wiedergegeben. Experimentelle Einzelheiten sind in /85/ ausführlich beschrieben. Folgende Geräte wurden verwendet:

Quecksilberhochdrucklampe HBO 200 (Osram) in einem Orielgehäuse
Modell 6137,

Argon-Ionenlaser CR-6 der Firma Coherent Radiation,

Monochromator SPEX 1302,

Photomultiplier C31034A-02 der Firma RCA,

Triggerimpulsgeneratoren System Tektronix 2601,

Time-Averaging Computer (CAT), Varian C1024,

Mikrowellengeneratoren Hewlett Packard 8620A,

Signalregistriersystem der Firma Biomation, gesteuert von
einem Computersystem der Firma Dietz.

Die Proben wurden in der in Abb. 45 wiedergegebenen Apparatur
hergestellt. Die Quarzröhrchen wurden mit der zu untersuchenden Lösung
bis auf eine Länge von ca 4 cm abgeschmolzen. Diese Röhrchen konnten
direkt in die Mikrowellenhelix eingeführt werden. Geeignete Filter
trugen dafür Sorge, daß das Anregungslicht keine zu kurzwelligen
Anteile enthielt, die photochemische Reaktionen bewirken.

Der verwendete Photomultiplier besitzt eine lineare Kennlinie von
12000 bis 31000 cm^{-1} . Korrekturen sind daher nicht erforderlich.

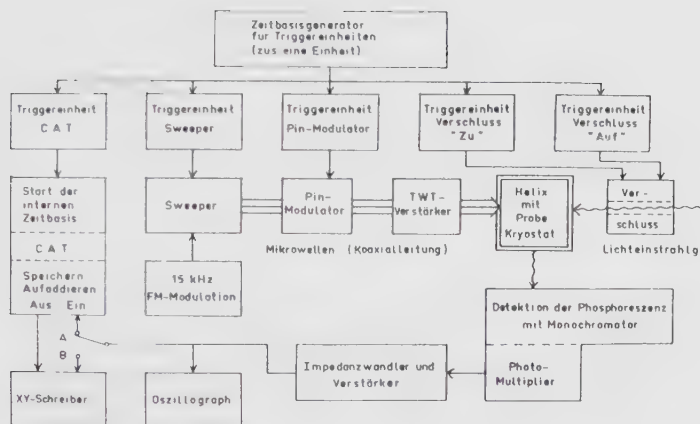


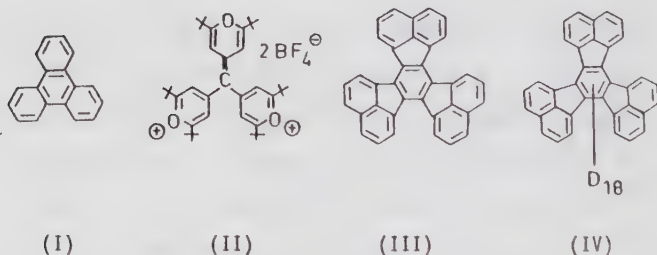
Abb. 47

Blockschaltbild der verwendeten ODMR-Apparatur nach /85/.

7. Zusammenfassung

Radikale phosphoreszieren normalerweise nicht. Ihre metastabilen Quartettzustände werden nach optischer Anregung strahlungslos desaktiviert. Nur Systeme mit orbitalentartetem Grundzustand lassen eine Phosphoreszenz erwarten.

Die Radikationen des Triphenylens (I), des trinuklearen Monomethinoxonols (II), des Decacyclins (III) und des Perdeutero-Decacyclins (IV) erfüllen theoretisch diese Voraussetzung. Sie wurden deshalb als Modellsubstanzen zum Nachweis optisch angeregter Quartettzustände ausgewählt.



Bei der Bestrahlung von (I) in konzentrierter Schwefelsäure entsteht neben atomarem Wasserstoff das Radikalkation. Der Mechanismus der umkehrbaren Photoreaktion wurde aufgeklärt und als Zwischenstufe der Tripletzustand eines Protonenkomplexes identifiziert.

Sättigungsmessungen mit ESR am Radikalkation zeigen einen orbitalentarteten Dublett-Grundzustand an. Der Nachweis eines metastabilen Quartettzustandes war wegen der geringen Ausbeute der Photoreaktion nicht möglich.

Das Radikalkation von (II) bildet in Lösung zwei paramagnetische Charge-Transfer-Komplexe. Ihre Struktur und Dynamik wurden aufgeklärt.

Der Komplex des Ions mit seiner Ausgangsverbindung zeigt ESR-Spektren mit alternierenden Linienbreiten. Sie sind auf einen schnellen Platzwechsel der Gegenionen zurückzuführen. Die magnetischen Eigenschaften des Dimerenkomplexes zweier Radikationen weisen auf ein Biradikal mit tiefliegendem Triplettzustand hin. Wegen der weitgehenden Assoziation ließ sich kein metastabiler Quartettzustand nachweisen.

Perdeutero-Decacyclin (IV) wurde in präparativem Maßstab dargestellt. Es zeigt wie das Decacyclin (III) in Tetrahydrofuran äußerst schmalbandige Lumineszenzspektren. Sie sind auf den Shpol'skii-Effekt zurückzuführen. Quantenausbeute und Phosphoreszenz von (IV) sind erwartungsgemäß beträchtlich größer als von (III).

Die zugehörigen Radikationen zeigen ebenfalls langlebige Lumineszenzen. Sie lassen sich nur als Emission eines metastabilen Quartettzustands interpretieren. Er wurde damit optisch nachgewiesen. Lage und Lebensdauer der Phosphoreszenz entsprechen den theoretischen Erwartungen.

Wegen der geringen Quantenausbeute und Lebensdauer der Phosphoreszenz von (III) ($\tau < 5$ ms) und (IV) ($\tau < 10$ ms) waren konventionelle ESR-Untersuchungen am Quartettzustand erfolglos. Entsprechendes gilt auch für stationäre ODMR-Methoden. Demgegenüber sollten Puls-Methoden, die die kurzzeitige optische Spinpolarisation des Quartettzustands ausnützen, erfolgreich sein.

8. Anhang: Die Bestimmung der dynamischen Parameter eines metastabilen Quartettzustandes

Bei Triplettzuständen können Nullfeld-ODMR-Experimente an drei Übergängen durchgeführt werden. Für Quartettzustände steht nur ein Übergang zur Verfügung. Dies macht die Bestimmung der kinetischen Konstanten schwierig, vor allem, wenn die Spin-Gitter-Relaxationskonstante in der Größenordnung der übrigen Parameter liegt. Es sind dann nicht genügend unabhängige Experimente möglich, um alle dynamischen Parameter und die relativen stationären Besetzungszahlen zu ermitteln.

Die Gesamtzerfallskonstanten k_i^+ sowie die relativen strahlenden k_i^r können durch einen schnellen magnetischen Resonanzdurchgang bestimmt werden. Dieser Versuch ist ausführlich von Winscom und Maki /86/ beschrieben. Die Gesamtzerfallskonstante des längerlebigen Quartettneiveaus läßt sich durch ein unabhängiges MIDP-Experiment (microwave induced delayed phosphorescence) /30/ überprüfen.

Aus Phosphoreszenzabklingkurven lassen sich ebenfalls die Gesamtzerfallskonstanten bestimmen. Die Gesamtphosphoreszenzintensität ist

+) Die Bezeichnungen der Konstanten sind in Abb. 11 und 12 definiert.

$$I = S (k_+^r N_+ + k_-^r N_-) \quad (A 1)$$

Sie ändert sich nach Abschalten des Erregerlichtes:

$$I(t) = S (k_+^r N_+ \exp(-k_+ t) + k_-^r N_- \exp(-k_- t)) \quad (A 2)$$

Die beiden Werte k_i können durch Anpassung mit "least-square-fit"-Programmen bestimmt werden. Die relativen Anfangsintensitäten der Phosphoreszenz aus beiden Zuständen liefern den Quotienten $k_+^r N_+ / k_-^r N_-$. Da das Verhältnis der k_i^r bereits bekannt ist, kann nunmehr das Verhältnis der N_i bestimmt werden.

Die relativen Bevölkerungskonstanten lassen sich durch ein ODMR-Experiment nach Blitzanregung des Quartettzustandes ermitteln. Dieses Experiment wurde für Tripletzustände von el-Sayed und Olmstedt beschrieben /29/.

Alle bisher beschriebenen Experimente setzen voraus, daß die Spingitter-Relaxationskonstante die weitaus kleinste Konstante des untersuchten Systems ist. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, müssen die Parameter durch Anpassung an experimentell gewonnene Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt werden. Grundlage des Verfahrens sind die Gleichungen (26). Sie sind für das Zweiniveausystem eines Quartettzustandes exakt lösbar. Dabei ist jedoch wünschenswert, die Bevölkerungsrate s_i als echte Konstante zu definieren. Dies wird in den Gleichungen (A 3) durch die Einführung eines Dublettzustandes mit der Besetzungszahl $N_D = N_D^0 - N_+ - N_-$ erreicht.

$$\frac{d N_+(t)}{d t} = -(k_+ + w_{+-} + b_{+-} + s_+) N_+(t) + (w_{-+} + b_{-+} - s_+) N_-(t) + s_+ N_D^0$$

(A 3)

$$\frac{d N_-(t)}{d t} = -(k_- + w_{+ -} + b_{+ -} + s_-) N_-(t) + (w_{+-} + b_{+-} - s_-) N_+(t) + s_- N_D^0$$

N_D^0 ist die Besetzungszahl des Dublettzustandes zur Zeit $t = 0$ und s ist eine Konstante. Die Zahl der pro Zeiteinheit in den angeregten Zustand übergehenden Teilchen ist proportional zu $(N_D^0 - N_+ - N_-)$.

(A 3) liegt das inhomogene partielle Differentialgleichungssystem erster Ordnung (A 4) zugrunde,

$$\frac{d x_i(t)}{d t} = \sum_{j=1}^2 a_{ij} x_j(t) + b_i$$

(A 4)

mit $i = 1, 2$

dessen exakte Lösungen zum Beispiel in /87/ beschrieben sind. Sie wurden gängigen Näherungslösungen vorgezogen, da sie Rechenzeit in "least-square-fit"-Programmen entscheidend reduzieren.

Ein hier entwickeltes Programm beruht auf den in /87/ beschriebenen Lösungen. Es ermöglicht die Berechnung und Zeichnung der Besetzungszahlen N_i sowie der Phosphoreszenz- und ESR-Intensität eines Quartettzustands im Nullfeld in Abhängigkeit von der Zeit. Eingabeparameter

sind die verschiedenen kinetischen Konstanten sowie Nullfeldparameter und Meßtemperatur. Sie werden zur Berechnung des Boltzmann-Faktors bei endlicher Spin-Gitter-Relaxation benötigt.

Bei Beginn oder Ende von Mikrowellen- bzw. Lichtbestrahlung ändern sich die zugehörigen Konstanten. Daher ist die Änderung der entsprechenden Parameter im Programm zu frei wählbaren Zeiten möglich.

Abb. A 1 bis A 3 zeigen Ergebnisse, die mit diesem Programm erhalten wurden. Es handelt sich um simulierte ODMR-Experimente mit schnellem magnetischem Resonanzdurchgang.

Ihnen liegende folgende Parameter zugrunde:

$$s_+ = 5 \text{ s}^{-1}$$

$$s_- = 10 \text{ s}^{-1}$$

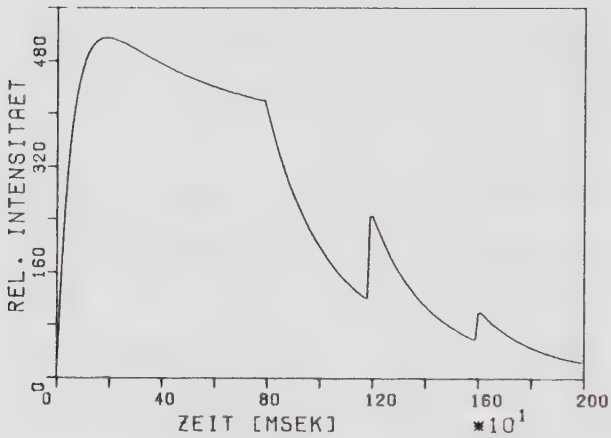
$$k_+ = 1 \text{ s}^{-1}$$

$$k_- = 5 \text{ s}^{-1}$$

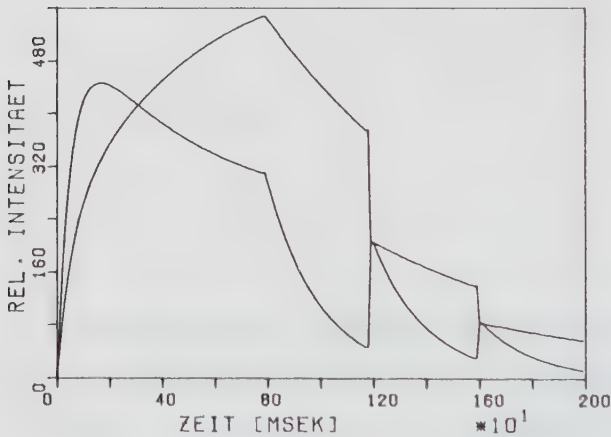
$$k_+^r/k_-^r = 0.2$$

Die mit a bezeichneten Abbildungen geben die Gesamtphosphoreszenz, die mit b bezeichneten die Besetzungszahlen der Nullfeldzustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$ wieder.

Ein Vergleich der Abb. A 1 und A 2 zeigt den Einfluß der Spin-Gitter-Relaxation auf die Größe des ODMR-Effektes. Bei vernachlässigbar kleiner SLR-Konstante w ist eine deutliche Phosphoreszenzänderung im Resonanzfall zu beobachten (Abb. A 1). Liegt w dagegen in der Größenordnung der übrigen Konstanten, erhält man keine merkliche Spinpolarisation mehr (Abb. A 2). Blitzanregungsexperimente ergeben auch dann noch einen deutlichen ODMR-Effekt (Abb. A 3).



a



b

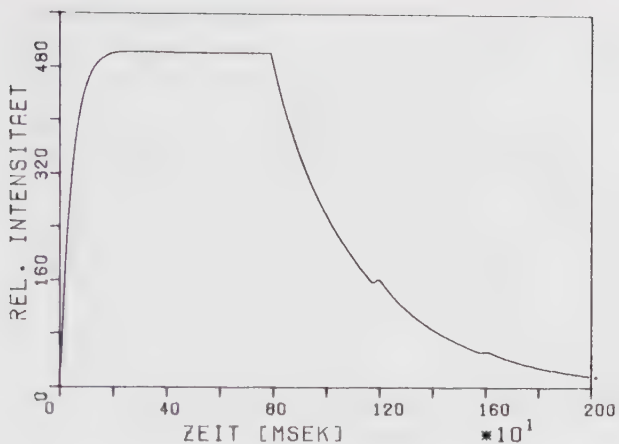
Abb. A 1

Voraussagen für ein ODMR-Experiment ohne Spin-Gitter-Relaxation ($w = 0 \text{ s}^{-1}$) und den im Text angegebenen kinetischen Konstanten.

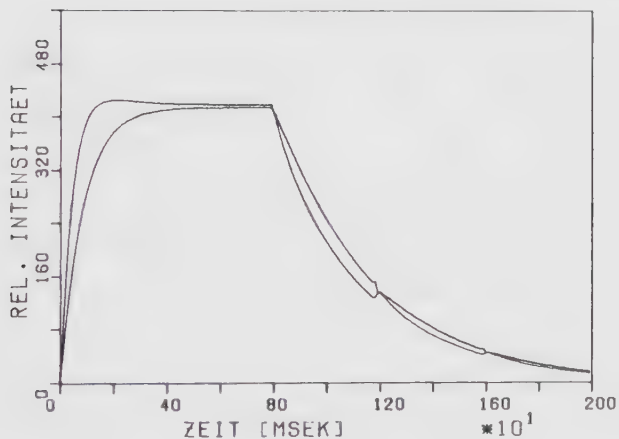
- $t = 0 \text{ ms}$: Einschalten des Erregerlichts,
- $t = 800 \text{ ms}$: Abschalten des Erregerlichts,
- $t = 1200 \text{ ms}$: Erster resonanter Mikrowellenpuls,
- $t = 1600 \text{ ms}$: Zweiter resonanter Mikrowellenpuls.

a) Gesamtphosphoreszenzintensität

b) Besetzungszahlen der Zustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$.



a



b

Abb. A 2

Voraussagen für ein ODMR-Experiment mit endlicher Spin-Gitter-Relaxation ($w = 5 \text{ s}^{-1}$) und den im Text angegebenen kinetischen Konstanten.

$t = 0 \text{ ms}$: Anschalten des Erregerlichts,

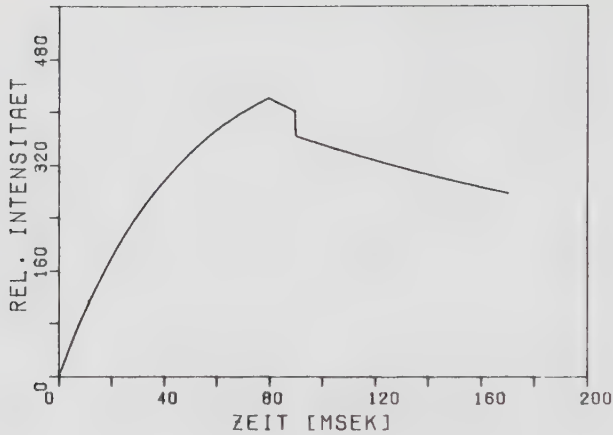
$t = 800 \text{ ms}$: Abschalten des Erregerlichts,

$t = 1200 \text{ ms}$: Erster resonanter Mikrowellenpuls,

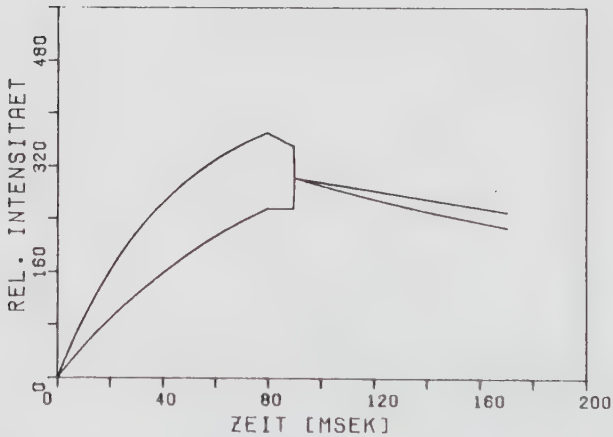
$t = 1600 \text{ ms}$: Zweiter resonanter Mikrowellenpuls.

a) Gesamtphosphoreszenzintensität,

b) Besetzungszahlen der Zustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$.



a



b

Abb. A 3

Voraussagen für ein Blitzanregungs-ODMR-Experiment mit endlicher Spin-Gitter-Relaxation ($w = 5 \text{ s}^{-1}$) und den im Text angegebenen kinetischen Konstanten.

- $t = 0 \text{ ms}$: Beginn des Lichtblitzes
- $t = 80 \text{ ms}$: Ende des Lichtblitzes,
- $t = 90 \text{ ms}$: Resonanter Mikrowellenpuls.

a) Gesamtphosphoreszenzintensität,

b) Besetzungszahlen der Zustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$.

9. Literaturverzeichnis

- 1 A. Jablonski, Nature 131, 839 (1933)
- 2 G.N.Lewis, M.Kasha, J.Am.Chem.Soc. 66, 2100 (1944)
- 3 C.A.Hutchison , B.W.Mangum, J.Chem.Phys. 19, 952 (1958)
- 4 G.J.Hoijtink, N.H.Velthorst, P.J.Zandstra, Mol.Phys. 3, 533 (1960)
- 5 R.Zahradnik, P.Cârsky, Progress Phys.Org.Chem. 10, 327 (1973)
- 6 W.G. van Dorp, G.W.Canter, J.H. van der Waals, Chem.Phys. Letters 35, 450 (1975)
- 7 J.Kuhn, P.Cârsky, R.Zahradnik, Coll.Czech.Chem.Comm. 39, 2175 (1974)
- 8 C.J.M.Brugman, R.P.H.Rettschnick, G.J.Hoijtink, Chem.Phys. Letters 8, 263 (1971)
- 9 N.M.Atherton, Electron Spin Resonance, John Wiley & Sons London 1973
- 10 W.Brosen, B.Kirste, H.Kurreck, J.Reusch, M.Plato, Z.Naturf. 31b, 974 (1976)
- 11 W.Wilker, G.Kothe, H.Zimmermann, Chem.Ber. 108, 2124 (1975)
- 12 P. Cârsky, R.Zahradnik, Fortschritte chem.Forsch. 43, 1 (1973)
- 13 L.Salem, The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, W.A.Benjamin Inc., Amsterdam 1966
- 14 D.S.Schonland, Molecular Symmetry, van Nostrand, London 1971
- 15 J.Kuhn, P.Cârsky, R.Zahradnik, Theor.chim.Acta 33, 263 (1974)
- 16 J.B.Birks, I.H.Munro, Progress in Reaction Kinetics 4, 239 (1967)
- 17 A.Carrington, A.D.McLachlan, Introduction to magnetic Resonance, Harper & Row, New York 1969

- 18 E.Wassermann, L.C.Snyder, W.A.Yager, J.Chem.Phys. 41, 1763 (1964)
- 19 J.Brickmann, G.Kothe, J.Chem.Phys. 59, 2807 (1973)
- 20 M.S. de Groot, J.H. van der Waals, Mol.Phys. 3, 190 (1960)
- 21 H.A.Kramers, Quantum Mechanics, North Holland, Amsterdam 1957
- 22 C.A.Hutchison, J.V.Nicholas, G.W.Scott, J.Chem.Phys. 53,
1906 (1970)
- 23 M.Schwoerer, H.Sixl, Chem.Phys.Letters 2, 14 (1968)
- 24 M.Sharnoff, J.Chem.Phys. 46, 3263 (1967)
- 25 A.Kwiram, Chem.Phys.Letters 1, 272 (1967)
- 26 J.Schmidt, I.A.M.Hesselmann, M.S. de Groot, J.H. van der Waals,
Chem.Phys.Letters 1, 434 (1967)
- 27 J.Schmidt, J.H. van der Waals, Chem.Phys.Letters 2, 640 (1968)
- 28 H.Sixl, Dissertation, Stuttgart 1971
- 29 M.A.El-Sayed, J.Olmstedt, Chem.Phys.Letters 11, 568 (1971)
- 30 J.Schmidt, D.A.Antheunis, J.H. van der Waals, Mol.Phys. 22, 1 (1971)
- 31 M.R.Arlick, J.A.M. van Broekhoven, F.W.Pijpers, E. de Boer,
J.Am.Chem.Soc. 94, 7531 (1972)
- 32 P.Bennema, G.J.Hoijtink, J.H.Lupinski, L.J.Oosterhoff, P.Selier,
J.D.W. van Voorst, Mol.Phys. 2, 431 (1959)
- 33 T.Shida, S.Iwata, J.Am.Chem.Soc. 95, 3473 (1973)
- 34 G.J. Hoijtink, Mol.Phys. 2, 85 (1959)
- 35 M.G.Townsend, S.I.Weissman, J.Chem.Phys. 32, 309 (1960)
- 36 G.J.Hoijtink, P.J.Zandstra, Mol.Phys. 3, 371 (1960)
- 37 G.J.Hoijtink, Chem.Phys.Letters 31, 21 (1964)
- 38 D.Distler, G.Hohlneicher, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 74, 960(1970)

- 39 J.B.Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley Interscience, London 1970
- 40 G.Porter, M.R.Topp, *Nature* 220, 1228 (1968)
- 41 F. Dörr, H. Gropper, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* 67, 193 (1963)
- 42 M.Göppert-Mayer, *Ann.Physik* 9, 273 (1931)
- 43 K.Ishizu, M.Ohuchi, F.Nemota, M.Suga, *Bull.Chem.Soc.Japan* 46, 2932 (1973)
- 44 I.C.Lewis, L.S.Singer, *J.Chem.Phys.* 43, 2712 (1965)
- 45 W.I.Aalbersberg, G.J.Hoijtink, E.L.Mackor, W.P.Weijland, *J.Chem.Soc.* 1959, 3049
- 46 Y.P.Virmani, J.D.Zimbrick, E.J.Zeller, *J.Phys.Chem.* 77, 2622(1973)
- 47 M.Bowman, L.Kevan, R.N.Schwartz, B.L.Bales, *Chem.Phys.Letters* 22, 19 (1973)
- 48 H.M.McConnell, *J.Chem.Phys.* 34, 13 (1961)
- 49 F.Schneider, M.Plato, *Elektronenspinresonanz*, Karl Thiemig KG, München 1971
- 50 C.H.Bamford, C.F.H.Tipper, *Chemical Kinetics*, Vol. 2, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1969
- 51 W.A.Gibbons, G.Porter, M.I.Savadatti, *Nature* 206, 1355 (1965)
- 52 J.P.Ray, T.D.S.Hamilton, *Nature* 206, 1040 (1965)
- 53 H.Oehling, *Dissertation*, Marburg 1975
- 54 F.Bär, H.Oehling, *EUACHEM-Conference on Organic Free Radicals*, Schloß Elmau 1975
- 55 M.S.de Groot, I.A.M.Hesselmann, J.H.van der Waals, *Mol.Phys.* 11, 251 (1966)

- 56 J.B.Birks, Organic Molecular Photophysics, J.Wiley & Sons, London 1975
- 57 O.W.Howarth, G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys. 52, 6258 (1970)
- 58 H.van Willigen, E.de Boer, J.T.Cooper, W.F.Forbes, J.Chem. Phys. 49, 1190 (1968)
- 59 R.L.Ward, S.I.Weissman, J.Am.Chem.Soc. 79, 2086 (1957)
- 60 E.de Boer, E.L.Mackor, Proc.Chem.Soc. 1963, 23
- 61 E.Ohmes, G.Kothe, A.Naujok , H.Zimmermann, Ber.Bunsenges. Phys.Chem. 75, 895 (1971)
- 62 W.Broser, H.Kurreck, W.Niemeier, Tetrahedron 32, 1183 (1976)
- 63 M.Itoh, S.Nagakura, J.Am.Chem.Soc. 89, 3959 (1967)
- 64 K.Kimura, T.Yamazaki, S.Katsumata, J.Phys.Chem. 75, 1768(1971)
- 65 D.C.Reitz, S.I.Weissman, J.Chem.Phys. 33, 700 (1960)
- 66 H.Oehling, persönliche Mitteilung
- 67 C.Nowak, G.Kothe, H.Zimmermann, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 78, 266 (1974)
- 68 C.J.M.Brugman, P.J.van Scherpenzeel, R.P.H.Rettschnick, G.J.Hoijtink, J.Chem.Phys. 58, 3468 (1973)
- 69 R.E.Jesse, P.Biloen, J.D.W.van Voorst, G.J.Hoijtink, Mol. Phys. 6, 633 (1963)
- 70 C.J.M.Brugman, N.P. van Asselt, R.P.H.Rettschnick, G.J.Hoijtink, Theor.Chim.Acta 23, 105 (1971)
- 71 G.J.Hoijtink, persönliche Mitteilung
- 72 J.L.Garnett, M.A.Long, R.F.W.Vining, T.Mole, J.Am.Chem.Soc. 94, 5913 (1972)

- 73 E.V.Shpol'skii, A.A.Dina, L.A.V.Cimova, Dokl.Akad.Nauk SSSR 17, 235 (1952)
- 74 R.N.Nurmukhametov, Russ.Chem.Rev. 38, 180 (1969)
- 75 G.F.Kirkbright, C.G. de Lima, Chem.Phys.Letters 37, 165 (1976)
- 76 N.Mentzel, Diplomarbeit, München 1961
- 77 H.A.Jahn, E.Teller, Proc.Roy.Soc. A161, 220 (1937)
- 78 W.D.Hobey, A.D.McLachlan, J.Chem.Phys. 33, 1695 (1960)
- 79 J.Heyrovsky, J.Kuta, Grundlagen der Polarographie, Akademie-Verlag, Berlin 1965
- 80 C.J.M.Brugman, R.P.H.Rettschnick, G.J.Hoijtink, Chem.Phys. Letters 8, 574 (1971)
- 81 R.Zahradnik, persönliche Mitteilung
- 82 U.Lang, Dissertation, Freiburg 1975
- 83 D.Bergman, Dissertation, Freiburg 1976
- 84 R.Kräßig, Diplomarbeit, Freiburg 1969
- 85 W.Goldacker, Diplomarbeit, Heidelberg 1976
- 86 C.J.Winscom, A.H.Maki, Chem.Phys.Letters 12, 264 (1971)
- 87 E.Kamke, Differentialgleichungen, Band I, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1961

LEBENS LAUF

Angaben zur Person

Name:	Wolfgang Wilker
Geburtstag:	27. Mai 1946
Geburtsort:	Hamburg
Eltern:	Dr.med.Francisco Wilker, Arzt und Ursula Wilker, geb. Deneke

Zeitlicher Verlauf der Ausbildung

Ostern 1953 - Ostern 1957	Grundschule in Hamburg
Ostern 1957 - Ostern 1966	Ansgarschule in Hamburg, neusprachliches Gymnasium
14.2.1966	Reifeprüfung
4.4.1966 - 30.9.1967	Dienst im Bundesgrenzschutz
1.10.1967 - 7.6.1973	Studium der Chemie an der Universität Freiburg i.Br.
14.7.1969	Diplomvorprüfung
9.10.1972 - 21.5.1973	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Zimmermann
7.6.1973	Diplomhauptprüfung
1.8.1973	Beginn der Doktorarbeit am Institut für Physikalische Chemie unter Leitung von Herrn Doz. Dr. G. Kothe
1.10.1969- 31.8.1972 und	
1.4.1973 - 31.1.1974	wissenschaftliche Hilfskraft
1.2.1974 - 31.1.1976	wissenschaftlicher Mitarbeiter
1.2.1976 - 30.4.1976	wissenschaftliche Hilfskraft
ab 1.9.1976	wissenschaftlicher Angestellter

